pH 測定と電極の選び方

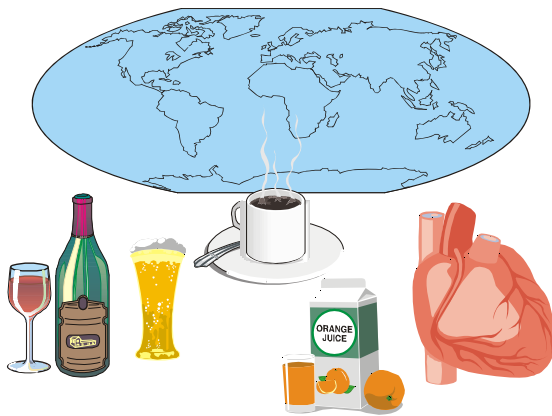
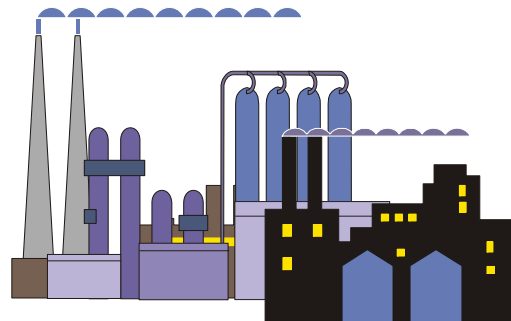
By Erich L.Springer

翻訳　株式会社ティ・アンド・シー・テクニカル©

2013 年 7 月 7 日

目　　次

1.　はじめに

飲み物や食べ物を食した時、酸っぱいと苦いの違いを人は感じることができます。例えばお酢、レモンジュースは酸っぱく感じ、石鹸水は苦く感じます。液体のもつこれらの特徴、その酸っぱさあるいは苦さを現すには pH 値を用います。pH 値が示す意味は、例えばプールの pH 値はある一定の幅になるようにしていることなどを通じ今日多くの人に知られ受け入れられています。食べ物はたくさんの水を含み、そして飲み物は単純には色と香りの付いた水です。そしてその水は酸っぱかったり苦かったりします。それらを言い換えればそれはある pH 値を持っていることになります。

地球上で水は一番大切な資源です。水無しでは命ある物は１つとして生きることはできません。猛烈な乾燥地帯に生きる人々は生き続ける上でその大切さを身を以て体験しています。度重なる干ばつは農業への影響にとどまらず国という大きさの経済にまで破壊的な影響を与えます。それゆえに最も重要なことは、私たちはこの貴重な物質、水を大切に扱うことが求められます。そして責任を持って用い、１滴１滴を節約することを求められています。

水はどこにでもあります。地球の表面の 2/3 は海水に覆われ、陸には河川、湖、湿地があり、日本酒、ブランデー、ウイスキー、ビール、ワイン、冷たい飲料、果汁飲料、コーヒー、お茶は、水に物が加わることで特性と味

が変わった物でしかありません。血液は私たちの体の活力を維持するための液体ですが、それは主に水でできています。実際私たちの体の 65%は水でできています。

水は産業の中では、冷却水、洗浄水、ボイラー水、蒸気、濃縮あるいは希釈に使われます。そして汚れた水はそのまま廃棄されてしまいます。多くの物質は水にいくらか溶けますが、化学工業では特に万能な溶媒として水を利用します。それらの水は使用される中多様な変化をします。そして最も変化の大きい物は水素濃度です。左記に書いた全ての溶液は水素イオン濃度が異なり、それらは酸あるいはアルカリ性、酸っぱい苦いという違いを持っています。そしてこれらの水溶液における水素イオン濃度を測り、その濃度を現すのが pH 値ということになります。

人の舌も pH 測定器と言うこともできまが、水溶液の酸性あるいはアルカリ性を決定するとき、電位差を測定する方式の pH 測定器だけが客観的で正確、再現性のある結果を提供できます。

pH 測定はそれゆえ生物学、医学、食品技術、飲料水の処理、農業、鉱物学、金属処理に置ける表面処理、製紙、織物材料、化学、石油化学、また同様に環境保護のため工場廃水、汚水処理では極めて重要な意味を持ちます。

産業における日々の pH 測定はより重要度を増しており、プロセスの制御においては新しい問題が発生し解決が求められています。また研究所においてもより高い精度の pH 測定と再現性は重要な要素として要求されています。

本書の目的は pH 測定に置ける基本的な知識をできるだけ簡単に、理解しやすい形で提供することです。pH 測定の理解を促進する手助けとなれば幸いです。

1.1　本書について

「電位差測定と pH 電極の機能を理解し正確な pH 測定をするには、化学の基本的な知識を持つ必要があります。」

ハミルトン社は上記の言葉から、より正確な pH 測定を行うためのガイドとして本書を作りました。またその理解を深めるのに必要な化学及び物理の原理についての簡単な解説を本書の付属文書として添付しています。これらの説明は水素イオン濃度の定義へと結びつくようになっています。

本書は pH のスケールの定義から始め、ネルンストの式、そして参照電極とガラス電極の基本について述べていきます。pH に関連する特殊な用語が用いられていますが、その用語の説明を理解することで多様な pH 電極、そしてハミルトンの pH 電極の使用方法とその測定の成功へと導くことができると考えています。

「校正に用いる緩衝液より良い測定精度を達成することはできない。」

ハミルトンが提供する pH 用緩衝液については pH 測定器の校正の項以降で説明します。その中には pH 測定に用いる各種電極に対し行って良い作業、行ってはいけない作業についてまとめられています。

本書執筆に当たり、下記の方々に深く感謝申し上げます。

Dr.Hannes Bühler, Andreas Brügger, Dirk Tillich,

and thank to my loving wife

2. pH のスケール

水溶液のもつ水素イオン濃度を分子量で表現する時、私たちは 1(10^0)から 10^{-7} を経て 10^{-14}mol/L というスケールで現します。

このスケールは現実には使いにくいことから、この数値を負の対数を用い実数の表記へと変換し、単純に 0 から 14 というスケールをつくりました。これを pH のスケールとしています。以下に分子量と pH のスケールの関係を表で示します。

H+ concentration 水素の濃度（mol/L）	OH- concentration ヒドロキシ基の濃度（mol/L）	pH
		0
0.1	0.0000000000001	1
0.01	0.000000000001	2
0.001	0.00000000001	3
0.0001	0.0000000001	4
0.00001	0.000000001	5
0.000001	0.00000001	6
0.0000001	0.0000001	7
0.00000001	0.000001	8
0.000000001	0.00001	9
0.0000000001	0.0001	10
0.00000000001	0.001	11
0.000000000001	0.01	12
0.0000000000001	0.1	13
0.00000000000001	1	14

pH はラテン語の pondus hydrogenii の略語で、水素の重さを意味します。この用語は 1909 年、デンマークの生化学者 S.P.L. Sørensen (1868～1939 年)により導入されました。

pH のスケールは活性化している H^+イオンと OH^-イオンの濃度範囲としています。そのため pH 値は水溶液の中で活性化している水素イオン濃度の負の常用対数の値と定義されています。

$$\mathrm{pH} = \mathrm{Log}\ \frac{\mathbf{1}}{\text{水素イオン濃度(mol/L)}}$$

H+イオン濃度が 10 の倍数により変化すれば､その pH 値は 1 ずつ変化することになります。これが示す通り、測定器は測定対象により 0.1 の単位あるいは 0.01 の単位で測定できる必要があるのです。

pH の定義は活性化している水素イオンの濃度を参照することになっていることから、当然それ以外の状態の水素イオンの濃度は含まれません。この違いはとても重要です。最大となる化学エネルギーを作り出すところとは、水に溶けた状態において、全てアニオン（陰イオン）とすべてカチオン（陽イオン）となった状態です。H^+イオンの濃度と活性 H^+イオンの濃度の違いがでる場合の例を以下に挙げてみます。

例えば 0.01 モルの塩酸が水に溶けた状態として分類された場合、水中では塩酸は完全に水素と塩素イオンに分離し、濃度と活性度は等しい関係が成り立ちます。

0.01 mol HCl: 濃度　＝　活性度

ここで塩酸の濃度を上昇させます。するとカチオン(H+)とアニオン(OH-)は次第に互いに妨げ合いが激しくなってきます。これは移動できるスペースが小さくなってきているためです。活性イオンは次第にゆっくりとなり、イオン濃度としての反応をしなくなります。つまり濃度を上げれば上げるほど、活性イオンは実際のイオン濃度とどんどん異なってくるのです。

1 mol HCl: 濃度　＞　活性度

このように水溶液の pH 測定を行う上で､活性水素イオンの濃度のみを測定しているという事実、これは水素イオンの全濃度を現していないということを理解することが大切です。

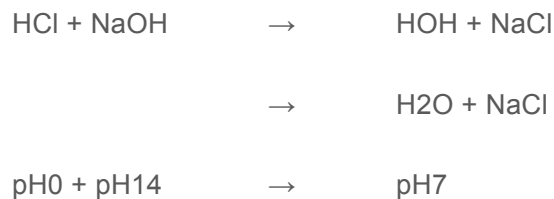
純水を用意しその温度を上昇させてみます。すると水素イオンとヒドロキシ基イオンの分離が増えてきます。pH は活性水素イオン濃度のみを現すということから、pH の値は実際は減ってきてしまいます。しかし純水は中性なのです。つまり乖離定数と温度の間の関係を意識しないで、例えばある温度で測定した pH の値をもとに異なる温度で pH の値を求めることはできないということです。

pH のスケールの意味は、pH0 が 1mol/L の塩酸濃度で pH14 が 1mol/L の水酸化ナトリウム濃度を比較することで理解しやすくなります。

両方の水溶液を同じ量で混合した場合、以下の式が成り立ちます。

HCl + NaOH → HOH + NaCl

→ H2O + NaCl

pH0 + pH14 → pH7

水溶液の酸性とアルカリ性の特性は、水素イオンとヒドロキシ基が結合することで水となり、その性質が無くなります。反応の結果 NaCl ができ、それは中性のため pH の値には何の影響も与えません。

これらのことから以下のようにまとめることができます。

＊ ある水溶液中の活性水素イオンと活性ヒドロキシ基イオンの濃度が同じ場合、その水溶液は中性となる（pH 値= 7）

＊ 水溶液がヒドロキシ基の活性イオン濃度より高い活性水素イオン濃度をもつとき、それは酸性となる（pH 値＜7）

＊ 水溶液が活性水素イオン濃度より高いヒドロキシ基の活性イオン濃度をもつとき、それはアルカリ性となる（pH 値＜8）

pH のスケール
10-1mol/L HCl
HOH
10-1mol/L NaOH
pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
1mol/L HCl
1mol/L NaOH
←酸性へ
中性
アルカリ性へ→
pH 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
胃液
レモン果汁
乳酸
ヨーグルト
コーヒー
牛乳
血液
井水
石鹸水
水酸化マグネシウム溶液
アンモニア水(30%wt)

3.　pH 測定

3.1　ネルンストの式

pH 測定は活性水素イオン濃度を測ること

水溶液中の pH 値を直接測定するには 3 つの方法があります。

1）視覚的な方法　　pH に感度を発色性の紙、リトマス試験紙を用いる方法で基準となるカラースケールと比較して測定します。

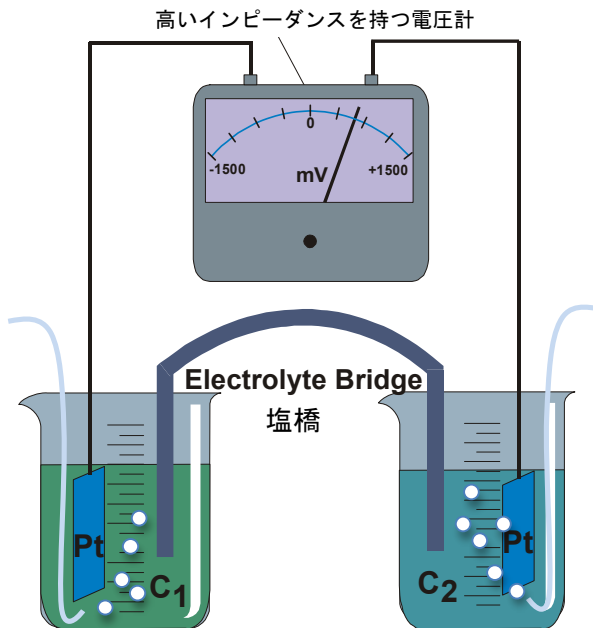
2）分光計　　分光高度計を用い、pH に感度のある色の液体の波長を測定する。

3）電気的測定　　電気化学測定で、金属類と塩溶液の間におこる化学反応のように、そこで生じた起電力を測定します。

水溶液中の pH の値を電気的測定により決定する方法は、インラインでの測定のようなプロセス制御において使うことができる唯一の方法です。このため本書ではそれに限定して pH の値の測定について述べていきます。

pH の測定方法はネルンストの式に基づいて行われます。ネルンストの式は、決まった電極構造を持つガルバニ電位と、測定する水溶液のイオン濃度の化学反応の間にあるシンプルな形式の関係について述べたものとなります。

電極構造は測定電極、これは測定されるイオンの活動に対し感度があるもの、そして参照電極で構成されます。この非常に単純な形式を持つ電極構造の操作ついては以下の例により順序立てて説明していきます。

二つの水素電極(それぞれの電極は薄い磨かれたプラチナで出来ています)が二つの異なった水素イオン濃度を持つ水溶液に浸漬されています。この電位を測定できるようにするため、二つの水溶液は塩橋(電解質の橋)で接続されています。そして二つの電極は高いインピーダンスを持つ電圧計に繋がれています。水溶液は共に純粋な水素ガスにより飽和した状

態を保っています。

この回路を流れる電流は無視できるほど小さい物とします。水溶液の化学的構造は変化しないものとします。塩橋は C_1,C_2 の間の相境界としてふるまいます。そして電気回路を閉じる役割を持っています。電位差は、二つの水溶液の異なった活性水素イオン濃度により二つのプラチナ電極の間に発生します。その関係はネルンストの式により表現されます。

$$E = \frac{R \times T}{n \times F} \times \mathrm{Log} \frac{C_1}{C_2}$$

E = 電位差 mV

R = ガス定数(8.31439J×mol^{-1}×K^{-1})

F = ファラデー定数(96495.7C×mol^{-1})

T = 絶対温度 (K)

n = 測定されるイオンの電荷(ここでは $n_H = 1$)

C_1 = C_1 水溶液の活性水素イオン濃度

C_2 = C_2 水溶液の活性水素イオン濃度

$$E = \frac{R \times T}{n \times F} \times \mathrm{Log}\frac{C_1}{C_2}$$

$$E = \frac{R \times T}{n \times F} \times \mathrm{Log}\frac{10}{1}$$

$$E = \frac{R \times T}{n \times F} \times 2.303585$$

C_1 と C_2 の間の濃度比が 10:1 とし、式に代入してみます。

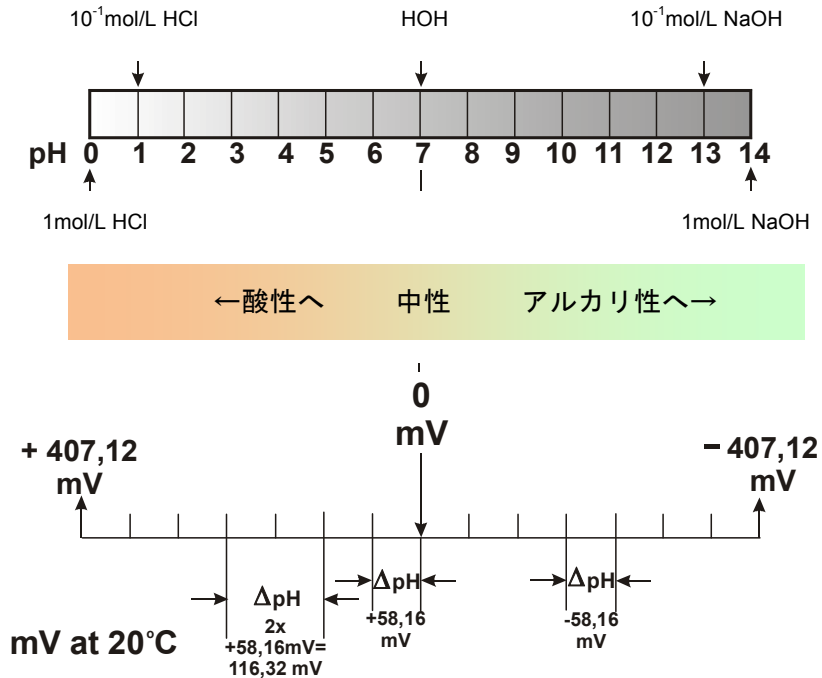
E はネルンストの電位として知られ、そのシンボルとして U_N と付けられています。U_N は活性による電位の変化を 10 倍単位で現していきます。R と F は定数です。電荷 n はイオンの種類ごとに知られています。そして温度 T は°Cで測定されるため、これを絶対温度に換えます。

T = 273.15 + 20 = 293.15 K

これらの値を代入するとネルンスト電位は

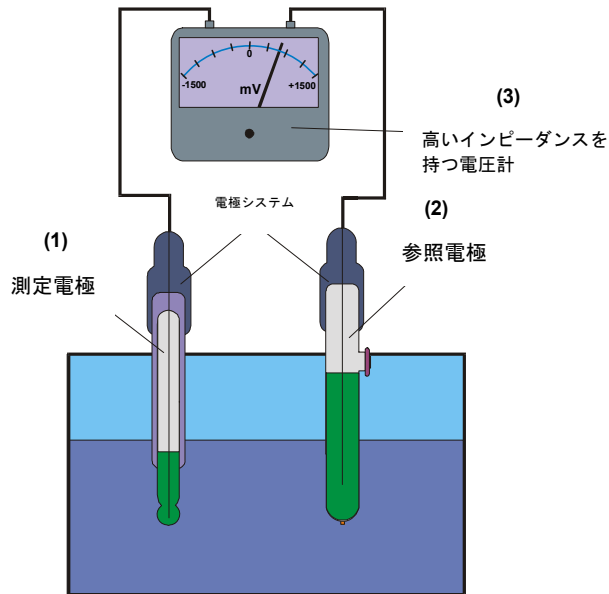
U_N = 58.16mV

となります。

pH のスケールとネルンスト電位の

イオンの活性は温度依存性があり、ネルンスト電位も同様に温度の影響を受けます。以下の表は電位と温度の関係を表しています。

T °C	U_N mV	T °C	U_N mV	T °C	U_N mV
0	54.20	35	61.14	70	68.08
5	55.19	40	62.13	75	69.08
10	56.18	45	63.12	80	70.07
15	57.17	50	64.12	85	71.06
20	58.16	55	65.11	90	72.05
25	59.16	60	66.10	95	73.04
30	60.15	65	67.09	100	74.04

ネルンスト電位の温度依存性

3.2　pH 測定システム

基本的な pH 測定システムは以下の構造を持ちます。

（1）　測定電極 : pH に敏感な電極です。

（2）　参照電極

（3）　高いインピーダンスを持つ電圧計

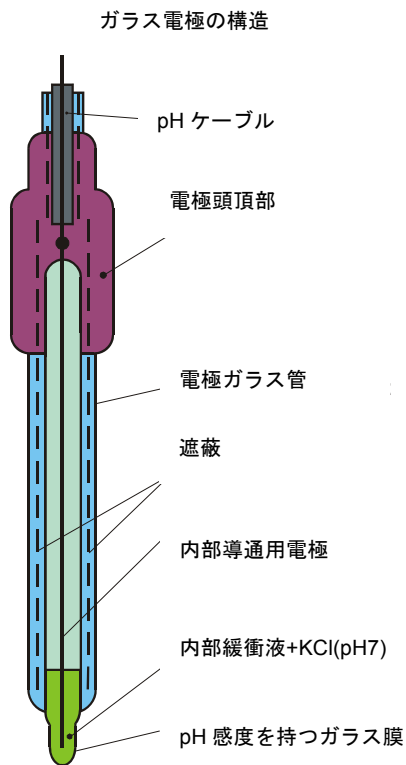
3.2.1　測定電極

測定電極の目的は水溶液中の pH 値を測定するために使用します。プラチナ/水素電極は、1897 年以来、水溶液中の水素イオン濃度を測定するために用いられていました。そして今日においてはまだ電気的 pH 測定のための参照標準として用いられています。水素電極は水素ガスの流れを受けるプラチナメッキを施したプラチナ片（黒白金表面処理）で作られています。参照電極は塩化銀でメッキされた銀線を使用しています。

水素電極を使用した場合、この基本的な理論は以下のようになります。

電極はその電極用の電解液に浸漬しています(硝酸銀の水溶液に銀電極が浸漬している)。電極表面の原子はイオン化されます。水の分子は電極の表面から正の電荷を引きつけます。結果電極は負の電荷を持ちます。この電荷の交換は金属/水溶液の相境界に電位差を発生します。その電位は水溶液の持つイオン濃度に依存し、これをガルバニ電位と言います。

今日水素電極は非常に精度の高い測定結果を得るための参照標準として用いられています。しかしながら、困難で複雑な操作が必要ということから今日では一般的に用いられていません。唯一アンチモン電極が金属電極として用いられていますが、これはフッ酸溶液の pH 測定に対し用いることができるためです。ただその測定値の精度と再現性の許容範囲は大きなものとなっています。

3.2.1.1　ガラス電極

現在のような多様なアプリケーションで pH を測定するには、ガラス電極の誕生まで待つ必要がありました。現代においてガラス電極はそれ以外の測定電極方式に比較し突出して広く用いられています。水溶液中の pH 測定は今日では温度、圧力と並び標準的な測定項目となっています。これはガラス電極のもつ精度と安定性、それにあわせて安定したアンプシステムに依ります。しかしながらこの成功したと思われるガラス電極のアプリケーションにおいて、その機能と保守についてまだいくらかの知識を必要とします。本書ではその点について述べていきます。

ガラス電極はガラスでできた管で出来ています。そのガラスは高い耐アルカリ性を持ち、ガラス膜の持つ電気的抵抗に比べ数倍の抵抗を持っていなくてはなりません。pH に感度を持つ部分はガラス膜と呼ばれ、通常円筒型をしガラス管の先端に付く部品です。ガラス膜は特別な水素イオンに感度を持つガラス素材で出来ており、本体のガラス管に融着されています。ガラス電極は部分的に pH7 の緩衝液で満たされ、定められた濃度の KCl が加えられています。塩化銀メッキされた銀線はガラス電極に挿入され、内部緩衝液に差し込まれます。これは電極を外部へと導通させるために用いられます。この線は pH 用同軸ケーブルの芯線と接続、pH 表示器の測定電極端子へと接続されます。

3.2.1.2　ガラス膜

あらゆるガラスは水溶液の中にある水素イオン濃度に比例して電位差を発生する特性を持っています。しかしながら、普及している Mc-Innes ガラス(Corning 015)のような特殊な仕様のガラスだけが、ネルンストの式で現される広範囲な pH スケールのガルバニ電位を発生します。

それぞれの pH 電極製造会社はより pH に感度のあるガラスを常に調査しています。この調査の中、ハミルトンは既存のガラスに対する不満、性能の妥協に対し、独自のガラス製造技術により成果を上げてきました。

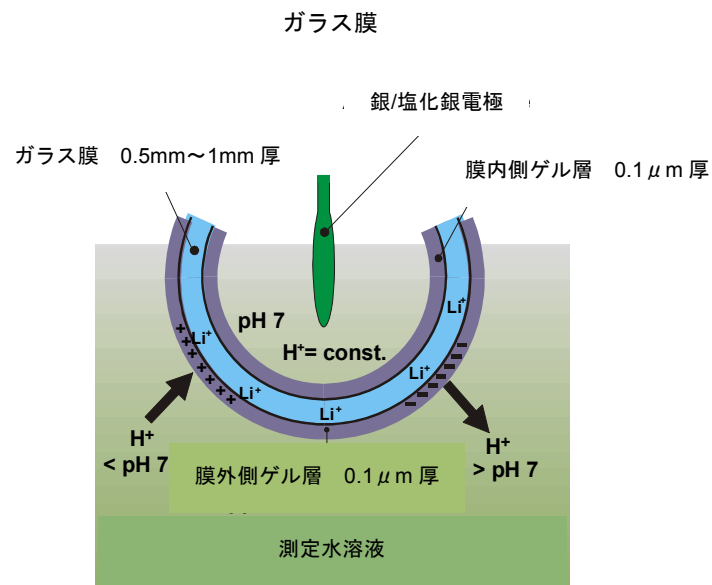
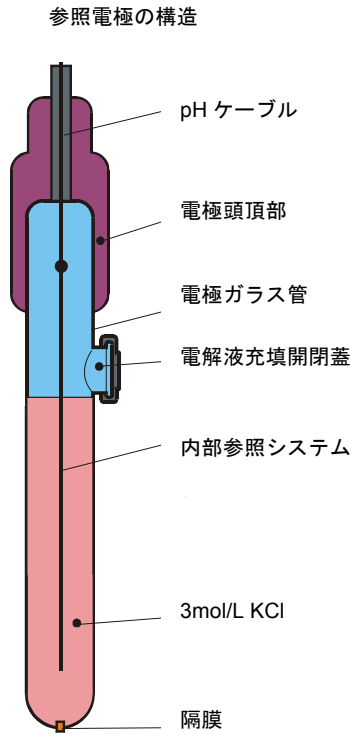
測定電極のガラス膜が水溶液に接触すると、その表面には厚さ 0.1µm のゲル層がガラス膜の外と内に生成されます。ゲル層の厚さはガラス膜の組成と品質、温度、測定する水溶液の pH の値に従って形成されます。

ガラス膜の内側では内部緩衝液と接触していますが、そこも同じようにゲル層が形成されます。ガラス膜の外と内のゲル層内では H+イオンと水溶液の H+イオンの連続した交換が行われます。このイオン交換は両方の水溶液、内部緩衝液と外の測定水溶液、により制御されます。それぞれの水溶液の水素イオン濃度が同一な場合、測定水溶液内の H+イオンとゲル層内の H+イオンの間で平衡状態に達した後、イオン交換が停止します。つまりガラスの内側外側の電位は同じとなり、その電位の差は 0mV になります。

内部緩衝液と外の水溶液の間に水素イオン濃度の違いが発生したときは、その電位差がガラス膜の内と外で発生し、その差は内部緩衝液と測定している水溶液の pH における差と比例しています。膜の電位を測定できるようにするため、膜自身は導体でなくてはなりません。そのためガラス膜内のアルカリイオン（ほとんどのガラスは Li+イオンを用い、古い物はナトリウムイオンを用いています）移動により導電性を得るようにしています。

ゲル層の厚さと組成はガラス電極の応答時間とスロープの特性を決定づけます。それ故、ゲル層は電極の性能に影響する極めて重要な要素であると言えます。

ゲル層無しでは pH 測定はあり得ません。ゲル層を完全に形成するには 1 日から 2 日の時間が必要です。それ故測定電極は 24 時間以上水に浸漬し水和化される必要があります。ほとんどの製造会社は直ぐに使えるよう電極を水和化した後に出荷しています。

ガラス膜

3.2.2　参照電極

参照電極は測定する水溶液と pH 表示器の間を電気的に繋ぐ存在です。また pH の精度は参照電極の測定精度により決定されることが多くあり、参照電極の選択は非常に重要となります。理想的な参照電極は理論に従った電位を持つことですが、その電位はネルンストの式で求められた pH スケールに従うということです。また温度係数が低く、温度によるヒステリシスを持たないものが理想です。

参照電極は定められた電解液に内部電極がし浸され、その電解液は測定する水溶液との接触を確実にする構造を持っています。長い間、多様な参照システムが開発採用されてきていますが、しかしたった二つのシステム、カロメル電極（水銀と塩化水銀でつくられています）か銀と塩化銀で作られた電極に集約されています。理由は安定した電位の精度と長期安定性によります。

ハミルトンは銀/塩化銀電極のみに集中し開発製造を行っております。その参照システムは EVEREF 参照システム(エバーレフ)と呼ばれています。

銀/塩化銀電極の採用理由は

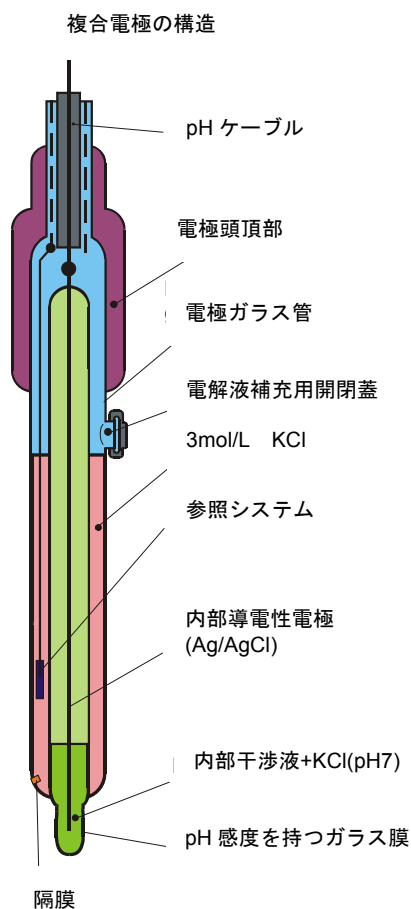
1)　カロメル電極は低い安定した温度と高い温度(80℃)では 1/100mV の電位精度を持っていますが、銀/塩化銀電極はその製造が比較的容易で高い水準で品質を揃えやすい。

2)　-30℃から 135℃までの変化に対し電位の平衡状態になるまでが非常に速い。また再現性が高い。

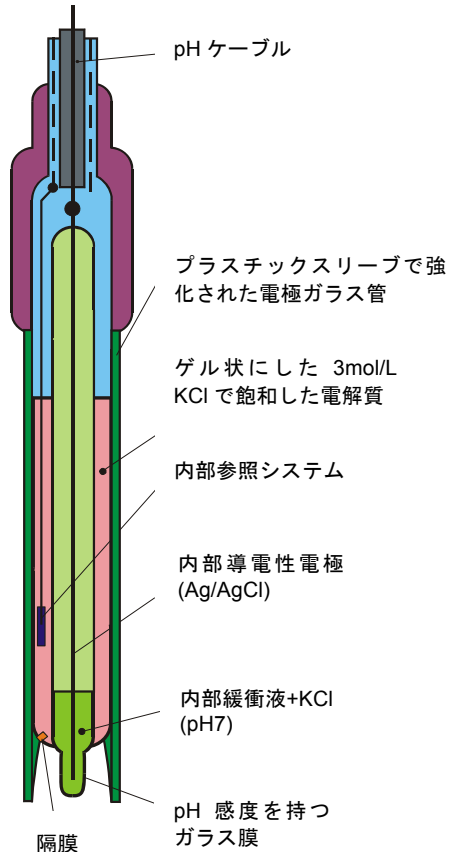
3)　銀/塩化銀参照電極は広い幅での温度変動で安定性と精度を維持でき、最大 135℃まで対応する。

隔膜は一般的には多孔性セラミックの棒をガラス管の底部に融着していますが、そこから電極内部の KCl を測定する水溶液へと拡散、あるいは漏れるようにするためです。最後に電気回路とするため、銀/塩化銀電極の線は同軸ケーブルの芯線に接続し、pH メーターの参照電極入力端子へと配線されます。

3.2.3　複合電極

1947 年、測定電極と参照電極は 1 つに組み合わされ、現在最も普及している複合電極構造が誕生しました。複合電極システムは研究所からプラントのプロセスまで幅広く対応するようになっています。そして参照電極と測定電極が分離した形は内部電解液の消耗のバランスが異なる場合にのみ使用されることが推奨されています。

複合電極は測定電極の同心円上の空間に参照用電解液を充填し、内部電極を挿入しています。隔膜は電解液チャンバーの先端部に取り付けられ、KCl 液と測定する水溶液の接続を行います。参照用電解質は導電性の媒体で、それは測定電極への遮蔽の働きをします。

3.2.4　KCl 膠化体(ゲル)を参照用電解質とした複合電極

参照用電解液を持つ参照電極は、電解液が十分に満たされた状態を保つために集中的な保守が必要です。その結果保守を低減させる電極構造を持つ物としてゲル仕様参照電極が開発されています(ゲル電極)。

ゲル参照電極を持つ複合電極

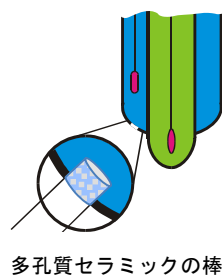
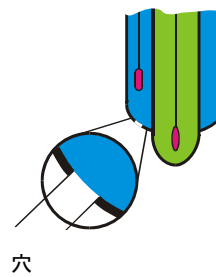
ゲル電極は保守を低減するため、参照用電解液チャンバーには 3mol/L KCl 電解質をゲルにした物を充填してあります。隔膜は通常多孔性セラミックを使用しています。また電極ガラス管は外側にプラスチック製の管強化用のスリーブを取り付ける、あるいは電極管全体をエポキシ系の樹脂で製造します。

ゲル電極はそのほとんどがポータブルの pH 測定器、あるいは研究所向けの pH メーターに組み合わされます。その理由としてはゲル電極の寿命が電解液仕様に比較し短く、精度の低下が早いということによります。また応答時間の面でも電解液仕様に比較してゆっくりしているということもあります。

3.2.5　重合体(ポリマー)の電解質を持つ参照電極～液体から固体へ

ゲル仕様の電解質では保守を簡略にすることは出来ましたが、寿命、精度においては従来の電解液を用いた参照電極を超える性能を獲得することはできません。そのため、1980 年、参照電極の電解質に重合体(ポリマー)を用いた物が開発され、従来の pH 測定仕様と同じく複合型、分離型の双方で採用されています。

ポリマー電解質を採用したことにより、参照電極の構造は大きく変わりました。

1） KCl が組み込まれたポリマー材料が電解液に代わり充填された。
2） 隔膜による液絡が廃止され、小さな穴あるいは複数の穴、もしくはスリット形状になりました。
3） 2）の結果、参照用電解質に対し測定する水溶液が直接触れるという形になりました。

ポリマー電解質の採用により、以下の改善が達成されました。

1） 隔膜の目詰まりがなくなった
2） 電解質の水溶液への拡散が半固体のため非常に少なく、結果寿命が電解液タイプと変わらない。

3） ポリマー電極は pH2 以下は測定が困難

4） 温度は 90℃までしか対応できない

5） 測定する液体に有機溶剤等が含まれる場合は測定できない

3.2.5.1　ポリソルブの開発

参照電極の電気的性能、物理的性能はポリマー電解質により明らかに改善され、残された問題を改善するためにハミルトンは電解質ポリマー　ポリソルブ(POLISOLVE)を開発、その特許を取得しました。ポリソルブポリマーは以下の特徴があります。

1） 測定は pH0 から行えます。

2） 有機溶剤を含んだ水溶液に対し対応できます。

3） 汚れ、脂肪、油分、低いイオンあるいはタンパク質を含んだ水溶液に対しほとんど全て測定が可能です。懸濁物質による目詰まりの問題は、隔膜を持たないポリマー電極では発生しません。

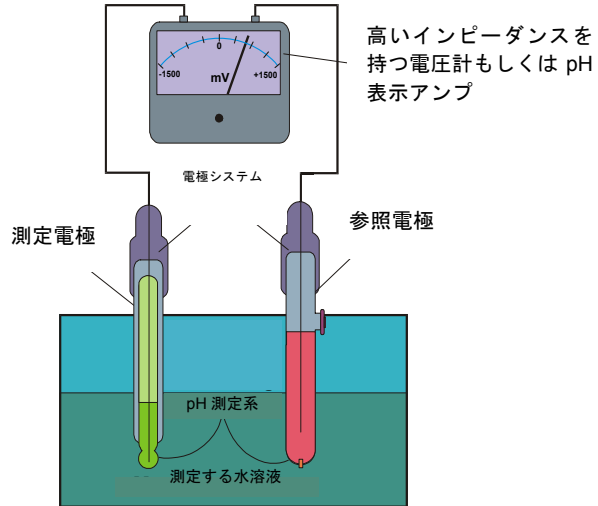
4） 最大 130℃まで対応できるようになりました。圧力は 600kPa まで耐えられます。

5） 内部電極構造を変更し、塩化銀の溶出を防止できるようにしました。

6） 測定する水溶液に直接参照用電解質が接触することで、参照電極の電気的特性が大幅に改善され、低い導電率の水溶液（2μS/cm）でも正確な pH 測定が可能となりました。

この結果、参照電解質にポロソルブを用いた pH 電極は、研究所からプロセスまで広く使用され、また最初に使用を検討する pH 電極と言えます。またバイオテクノロジーの製造現場の SIP に対応する pH 電極もポリソルブを用いて製造されるようになりました。

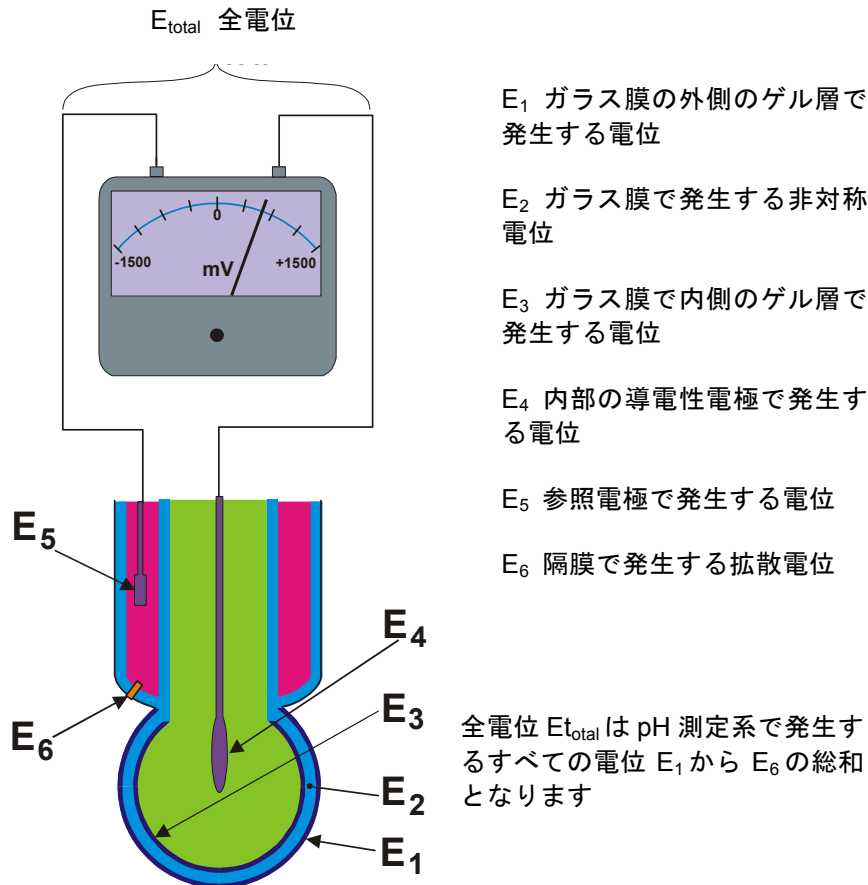
3.2.6　電位差の測定～pH メーター

pH 測定電極と参照電極を組み合わせ、測定する水溶液で繋がる系を pH 測定系と呼びます。測定している物は、水溶液に浸されている 2 つの電極の間で発生する電圧で、その電圧は水溶液の活性水素イオン濃度によって決定されることは以前述べました。

最終的に測定電極と参照電極の間に発生する電位差を pH で表現するようにします。電圧の変化はネルンストの式により 20°C で 1pH あたり 58.16mV あります。pH 測定系で発生する電圧は、測定に障害が発生しない程度の十分な電力を持っていれば測定はたやすくなりますが、実際はその系に流れる電流は微量でしか無く、電位を測る pH メーターへ接続した時、その入力抵抗によっては測定している電位が下がり、正しい pH 値を表示することができなくなります。このメーターの入力抵抗の問題が発生する原因は、主にガラス膜の持つ抵抗が非常に高いことにあり、結果その抵抗より高い入力抵抗を持つメーターを使用しないと正確には測定できません。通常ガラス膜のもつ抵抗は 25°C で 10MΩ から 1000MΩ の間にあり、25°C を基準に温度が低下すると抵抗は 10 倍程度上昇していきます。このため pH 電極の測定下限の温度は、しばしばガラス膜の抵抗値上昇の問題により制限されてしまうことがあります。pH メーターの内部抵抗はガラス膜抵抗より高く、電極の電解液が凍結する点まで使用できる精度を持つことが必要です。特別な pH 電極では低い温度で測定ができるものがあります。これは特殊なガラス、そしてより薄いガラス膜にすることで抵抗値を下げるようにしています。また精度を±0.1pH 以内あるいはそれより小さくするには、測定電

極の内部抵抗は、メーターの内部抵抗の 1/100 を超えないようにします。ガラス膜抵抗の上限は 5000MΩ までとし、膜の抵抗があまりに高すぎると測定電位は微弱となりノイズの影響を受けて正常に測定できなくなります。このように、高い抵抗を持つ測定系により発生する起電力は、より高い入力抵抗を持つ機器でのみ測定でき、そのための入力抵抗は少なくとも 10^{12}Ω 程度必要です。

3.3　pH 測定系の特徴

pH 測定の特性は、用いる測定電極及び参照電極の特性により決定されます。今日使用されている電極の多くは複合電極です。このため測定系の特性の違いに付いて説明する場合は、複合電極を用いていることを前提に述べ、その中で必要に応じて個々の電極の特性に付いて説明します。

3.3.1　複合電極の作る電位差

複合電極が測定のため水溶液に浸された時、ガラス膜と水溶液の間に相境界を形成するゲル層に電位が発生します。この電位は測定する水溶液の pH の値に依存し、そのため最終的にはこの値が pH 測定値となってきます。しかし、個々の電位を個別に測ることはできず、また図に示す通り多くの相境界でそれぞれ電位を発生しています。メーターでは全ての電位を足した結果を mV で測定していることになります。

図には測定電極、参照電極の両方で 6 つの相境界とそれぞれの電位があり、E_1 が pH の値を反映しています。理想的には E_2 から E_6 の電位が常に一定であれば pH により変化する E_1 を測定することが出来ます。

E_2はガラス膜の非対称電位です。測定及び参照電極が同じ内部導電システムを持っており、かつ内部緩衝液と同じpHを持つ緩衝液に電極が浸された時、その電位は0mVとなります。しかし実際には、新しい状態の良い電極システムであっても、非対称電位が数ミリボルト発生してしまいます。非対称電位が発生する原因は、主に異なった厚さのゲル層とガラス膜の厚さによります。

E_3 はガラス膜の内側に形成されるゲル層で発生する電位です。内部緩衝液の水素イオン濃度によります。この緩衝液は変化をしませんので、E_3は常に一定の値を持ちます。

E_4 と E_5 は測定電極、参照電極の金属/緩衝液の相境界で発生します。両方の導電システムは同じで、緩衝液と電解質も同じ活性塩素イオンを持ちます。結果 E_4 と E_5 は互いに打ち消し合う関係です。このため全体の電位測定には影響を与えません。

E_6 は隔膜の拡散電位です。この電位は二つの電解質の間にある相境界で発生し、二つの電解質が異なった濃度と組成を持っている場合に発生します。これは異なった極性と異なったイオン移動度を持つ拡散イオンにより決定されます。

最初に説明した通り E_1 を求めるには、E_2 から E_6 は一定であるという理想的な条件であってほしいのですが、実際は E_2 から E_6 は誤差を持っています。これは結果としてゼロ点の誤差を発生するということになります。このため使用前には必ずゼロ点校正を行い、また連続して測定している場合は定期的にゼロ点校正を行う必要があります。

3.3.2　電極システムのゼロ点

電極システムにおけるゼロ点とは、電極が発生している電位が 0mV であることです。理論

的には測定電極内の緩衝液により pH 測定系のゼロ点は測定されます。それは通常の測定環境では pH7 と表示されます。もし測定している水溶液の pH の値が 7 であれば、その値は 0mV となります。しかし実際には、E_{total} が E_1 から E_6 で発生している電位の総和であること、それぞれの相境界の電位は温度の変化や測定溶液の組成により異なった値となってきます。そのため完全にゼロを示す pH 電極システムを作ることは不可能です。

ゼロ点の許容範囲はドイツ工業規格では-30mV から+30mV の範囲となっています。多くの pH 電極システムの製造会社は実際はゼロ点を少し下げて(約 pH6.8)提供しています。これは電極が時間の経過とともに次第にゼロ点が上がってくる傾向があるためです。

pH 電極システムの再現性(不確かさの要素)は滅多に表記されることはありませんが、経験が示すところでは再現性の不確かさは±0.02pH(1.16mV)を超えることはまずありません。

正確な pH 電極システムのゼロ点の偏差はユーザーにより測定前に確認される必要があります。pH 電極システムをメーターに取り付けゼロ点校正を行いますが、pH メーター/トランスミッターに付属するゼロ点補正用のポテンションで誤差の調整を行います。マイクロプロセッサーを持つメーターの場合はゼロ点校正を自動で実施し補正します。

ゼロ点の確認と調整は測定プロセスにおいては決まった周期で行いますが、ゼロ点がずれてくる要因は以下の問題によります。

a) 測定している水溶液が隔膜を通して参照電極内に入ってしまっている。

b) 内部緩衝液の変化　高温にさらされた時、測定電極のガラス膜がアルカリのヒドロキシル基を内部緩衝液へ放出し、それが pH 測定値を上昇させる。

c) 電極システムの接続プラグ及びケーブル接続部の金属接点の接触抵抗が腐食等により上昇

3.3.3　非対称電位

理論的に測定電極のガラス膜の発生する電位差は内部緩衝液と測定する水溶液の pH が同じ場合(通常 pH7)、0mV でなくてはなりません。しかし実際は数ミリボルトの非対称電位差がガラス膜に発生しています。内側及び外側のゲル層の形成時間における差は部分的に非対称電位発生の原因と言えます。内側のゲル層の形成は製造工程で電極内に緩衝液を入れた日から始まります。そしてその後全く変化が無い状態へと達します。外側のゲル層は測定する水溶液による化学反応に常にさらされた状態にあり、時にはその層が損耗してしまいます。また非対称電位はガラス膜の製造会社による製品の不完全性による場合もあります。ガラス膜を強い酸あるいはアルカリ溶液にさらすと、ガラス膜の表面が広い範囲で変化し、水素イオンへのガラス膜の応答は次第に変化していきます。

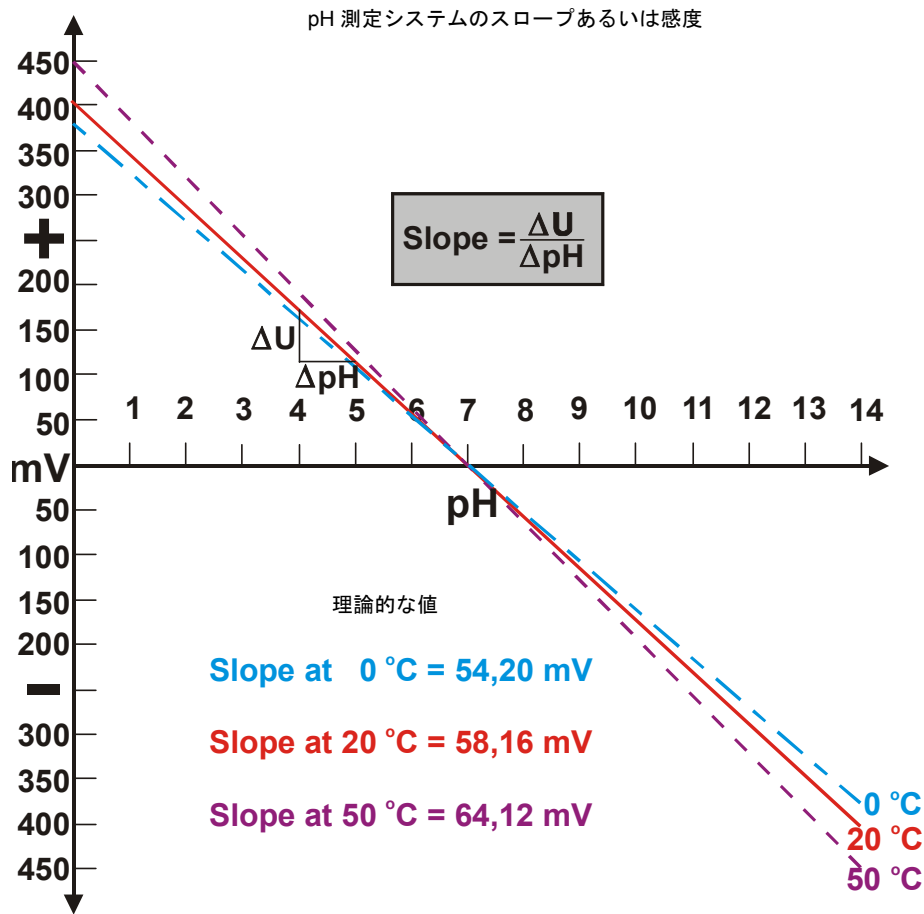
電極のゼロ点校正時には非対称電位が±47mV(±pH0.8)を超えていないことを確認し、その値を超えている場合は pH 電極システムを交換をします。

3.3.4　pH 電極システムのスロープあるいは感度

pH 電極システムのスロープは 1pH 毎に発生する電位の比率で現されます。

$$\text{スロープ} = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta \text{U}}$$

理論的には pH 電極システムは 58.16mV を 0 から pH7 で発生し、pH7 から pH14 では -58.16mV を発生しなくてはなりません。実際は新しい、水和化された電極システムでも理論値の 99.8%程度になります。時間とともにスロープは下がり、最初はゆっくり、次第に早く下がってきます。このためスロープを校正し、傾きを補正するため pH メーターあるいはトランスミッターのポテンションメーターを調整する必要があります。ゼロ点の調整を行うのと同様補正は定期的に行う必要があります。

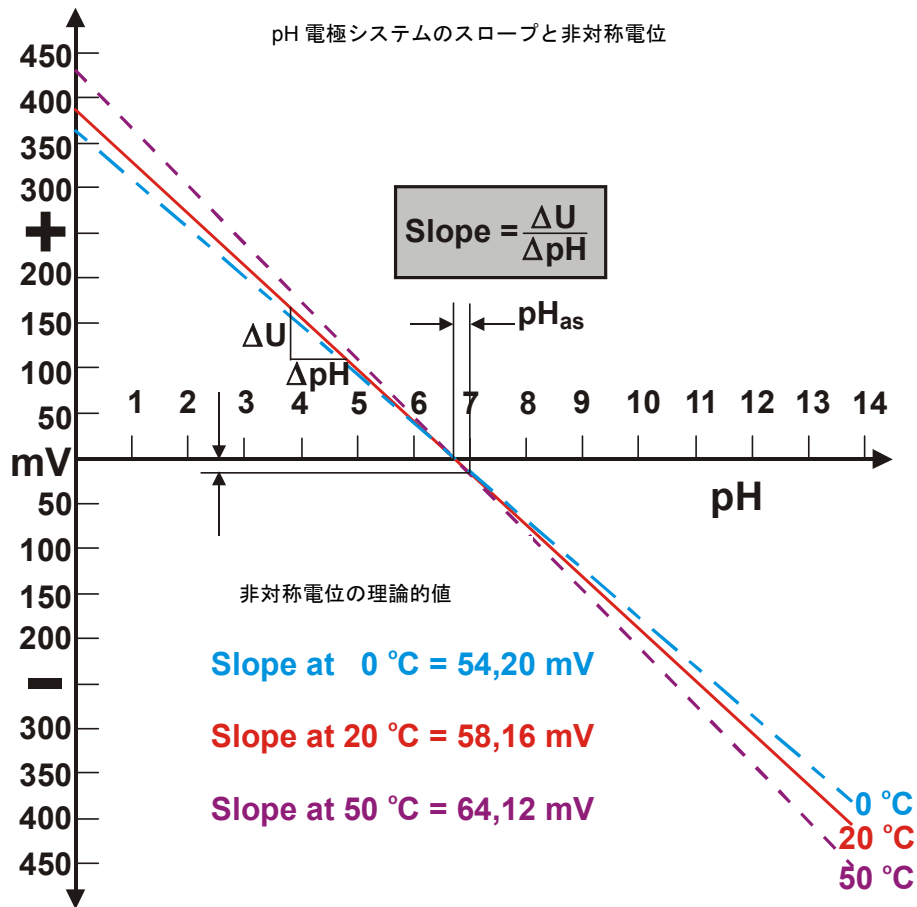
pH 電極システムのスロープはネルンストの式によるように温度に依存します。測定する水溶液の温度が上昇するとスロープは上がり、温度が下がるとスロープは下がります。その関係を次の図に示します。

ネルンストの式に可能な限り反応を近づけるため、pH 電極システムは必ず定められた基準を満たす必要があります。

a) ガラス膜の内側と外側のゲル層は必ず同じ電位のスロープを持たなくてはなりません。

b) 内部緩衝液は必ず一定の pH 値でなくてはなりません。

c) 非対称電位は可能な限り小さく、一定でなくてはならない。

d) 電極部は必ず対称でなくてはならない。測定電極と参照電極はそれぞれのガルバニ電位を打ち消し合うため同じ導電性システムを使わなくてはならない。

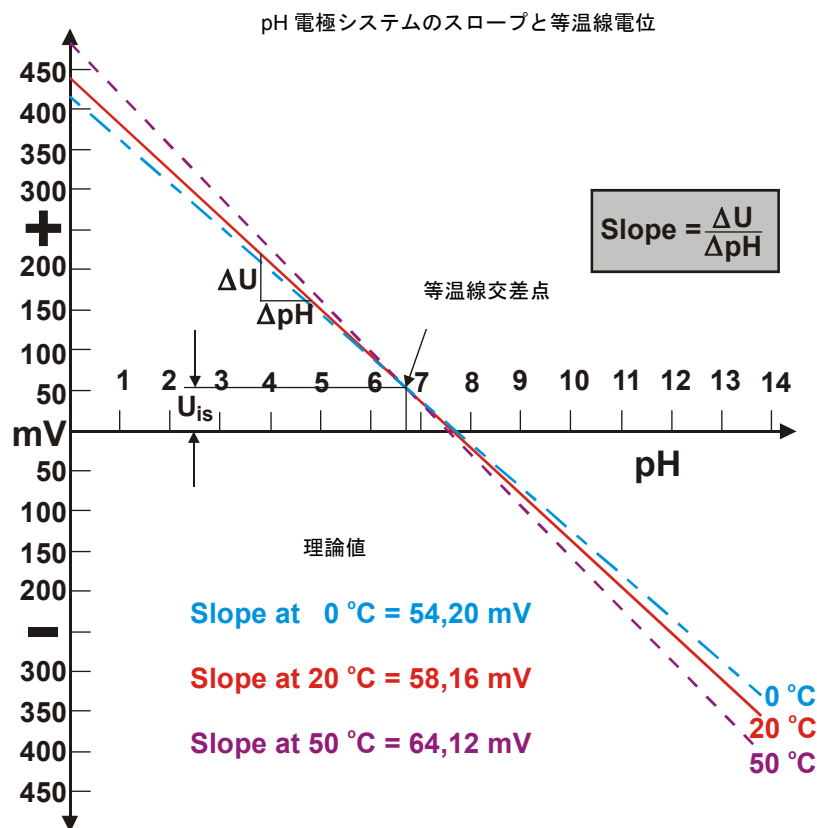
e) 隔膜の拡散電位は可能な限り小さく、一定でなくてはならない。

3.3.5　等温線交差点

まだ実際の測定と理論の間には不一致があります。理論的にはどの温度においてもスロープは理論ゼロ点(0mV pH7)を必ず通ります。非対称電位があるとき（それはいつも存在する訳ですが)、このゼロ点は右あるいは左のどちらかにずれることになります。次の図にその状態を示します。

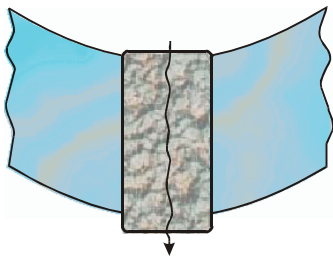
全ての pH 電極システムの電位は温度により変化します。それぞれの電位の温度依存性は正確には定義できません。しかし理論的なゼロ点から結果として温度スロープの線が交差する点がずれて、また非対称電位もそこからずれていることが分かります。この交差点が U_{is}(U_{is}=等温線電位)と呼ばれ等温線の交差点として知られています。

正確な pH の測定を行うためには、その等温線の交差点が分かっている必要があります。このため 2 種類の濃度の緩衝液が必要となります。そして等温線の交差点の位置は複数の温度に調整した緩衝液を用いて pH 電極システムでそれぞれの pH 測定を行います。pH 電極システムから発生する mV 出力は測定された pH の値をグラフ用紙に記入していきます。その結果等温線の交差点が求められます。電圧と等温線電位 U_{is} の極性は U_{is} 補正用ポテンショメーターを持っている pH メーター、トランスミッターで調整することが出来ます。また現代のマイクロプロセッサーベースの pH メーターでは、U_{is} 電位を補正するための機能はすでに内蔵されています。

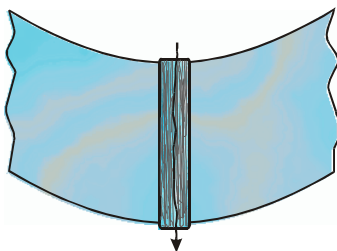
ハミルトンから出荷される新品の pH 電極システムでは、25°C で校正した場合、60°C に変化したときのずれの最大補正量は 0.1pH となっています。

pH 電極システムのスロープと等温線電位

3.4　隔膜

参照電極にとって隔膜は非常に重要な部分です。それは銀と塩化銀で作られた導電システムが浸漬している電解質と測定する水溶液を繋ぐ機能を提供します。ほとんどの場合、隔膜は参照電極のガラス管の底の壁に多孔性セラミックプラグを融着しています(多孔性セラミック隔膜)。

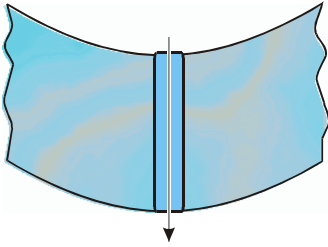
構造と形状における様々な違いを持つ隔膜がありますが、それぞれのタイプは有利な点と制限されるところがあります。通常測定条件に従いその形状は決定されます。

a)　多孔性セラミック隔膜

多孔性セラミック隔膜は最もよく使われる隔膜です。高い耐薬品性と生産性の良さが特徴です。

この液絡は電解質の流れを再生できますが、その広い表面積により汚染に対しては非常に弱いところがあります。

b)　白金繊維隔膜

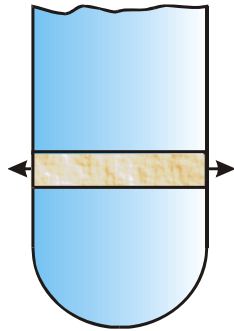
白金繊維隔膜は、非常に微細な白金線を緩やかに紡ぎガラスの中に融着したものです。

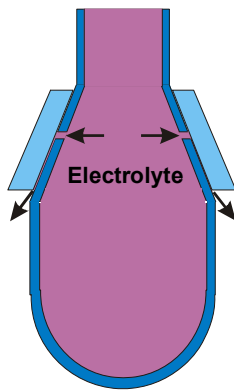
このタイプの液絡はある程度の汚染に対して耐性がありますが、電解質の流れは多孔性セラミック隔膜に比較し再生が低いという問題があります。

c) シングルポア(単孔)隔膜

シングルポアはハミルトンのトレードマークです。これは正確には隔膜ではなく、小さなガラスの毛細管で他の二つの隔膜に比べより多くの電解質の溶出が行えます。一定のそして高い電解質の流れの再生が保証されます。目詰まりの発生はほとんど無く、また汚染が非常に少ないのが特徴です。そのため最も正確で再現性のある測定結果をもたらします。

ポリマー電解質とシングルポアの組み合わせにおいて、その原理は工業電極に適合します。汚染のしにくさと、結果として保守が少ないことにおいて、最も優れた性能を持ちます。

ドイツ連邦物理工学研究所(PTB)は、シグンルポア pH 電極が最も精度の高い研究用電極であることを 1997 年に行ったトレーサビリティ試験で述べています。

(“Tracebility of pH measurement” by Petra Spitzer; ISBN 3-89429-877-4 もしくは ISSN 0947-7063)

d) 環状セラミック隔膜

環状セラミック隔膜は多孔性セラミック層を二つのガラス間の間に入れたものです。測定する水溶液の方向性は環状に液絡している形状によりそれほど問題はありません。ただし電解質の流れは再生しません。そのため主にゲル電解質を持つ電極に使用されます。

e) グランドスリーブ式隔膜

グランドスリーブ式隔膜は懸濁物質あるいは乳液のアプリケーションに最も適した設計です。これらの隔膜はガラスのスリーブを引っ張って抜くだけで簡単に洗浄できます。他の成功した例では低イオン水溶液、あるいは非水系の溶液での測定があります。電解質の流量はグランドガラスの表面粗さとスリーブの取り付け固さにより変わります。しかしながらこの隔膜は pH 電極システムが振動にさらされるような環境では隔膜スリーブが緩む可能性があります。

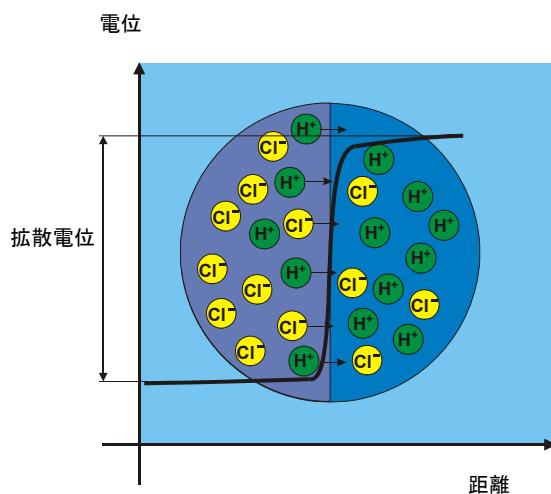
測定用途による正しい隔膜の選択は測定において最も重要なことですが、常に簡単というわけにはいきません。非常に多くの場合、経験という「試みと失敗」の方法のみが、特定の隔膜構造の成功例へと導くことになります。詳細情報に付いては電極製造会社の技術データシートを調べる必要があります。

隔膜は計画的に参照電極内の電解液を、測定する水溶液へ漏れるようにする一方で、内部電解液と測定している水溶液の混合を防止しています。しかし参照用電解液への測定する水溶液の侵入、そして参照導電システムへの汚染はしばしば pH 測定の間に発生します。とりわけ測定する水溶液が加圧されている場合に発生します。

隔膜を通じて測定する水溶液の侵入を防ぐため、加圧された電解液容器をもつ電極の pH 電極システムが市場には流通しています。おおざっぱに言えば、測定する水溶液の圧力より 100kPa 付加した圧力で通常十分です。結果、非常に少ない電解液が測定する水溶液へと侵入していくことになりますが、それは全く重要な工程ではないのです。加圧は参照電極の抵抗を 0.1 から 2kΩ の間で減少させ、測定の再現性を改善し、また隔膜が目詰まりを起こすことから防ぐのです。電極システムを測定する水溶液に浸す前に、補充液の開口部を閉じているストッパーを必ず外しておいてください。電解液のレベルの定期的な確認は電極の保守プログラムの 1 つです。

3.4.1　拡散電位

隔膜におけるもう１つの妨害要素は拡散電位です(E_6)。この電位は常に二つの異なる濃度の電解液の相境界で発生します。また拡散電位は種々のイオンの移動速度の違いに影響することがあり、その影響は極性とイオン種のサイズにもよります。

以下に示す図は二つの異なった濃度を持つ HCl 溶液の拡散電位を説明しています。

H+イオンは Cl-に比較し約５倍早く拡散します。これは二つの溶液の境界をまたぐ電位により発生します。参照電極の隔膜に発生する拡散電位を可能な限り小さく保つには、参照電極の電解液内の異なるイオン類を出来る限り同一のイオン移動度を持つ必要があります。そのため 3mol/L の KCl 溶液を用いてイオンの移動速度を一様に保てるようにしています。

一般的に拡散電位については以下のような特徴があります。

1. 参照電極の電解液の KCl をより高い濃度にすると、拡散電位はより低くなる。
2. 隔膜を通る参照電極電解液の流速をより速くすると、より低い拡散電位になる。
3. 測定する水溶液が pH7 より大きく異なる pH 値を持つ場合、より大きな拡散電位となる。

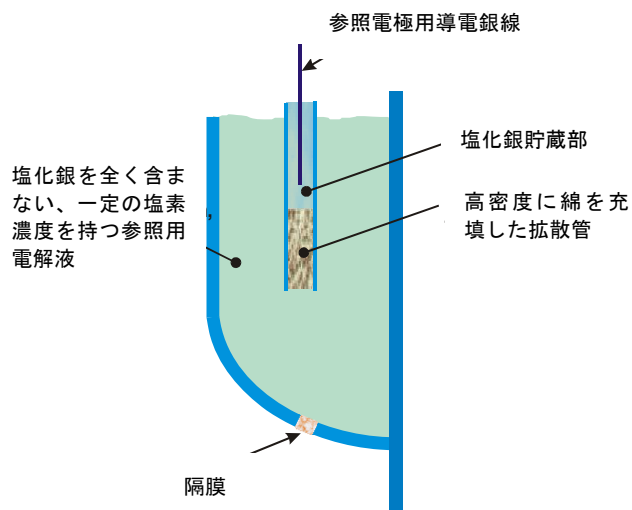
Diffusion Potentials which develop between various solutions and a saturated KCl electrolyte			
1,0	mole HCl	=	14,1 mV
0,1	mole HCl	=	4,6 mV
0,01	mole HCl	=	3,0 mV
0,1	mole KCl	=	1,8 mV
Buffer pH	1,68	=	3,3 mV
Buffer pH	4,01	=	2,6 mV
Buffer pH	4,65	=	3,1 mV
Buffer pH	7,00	=	1,9 mV
Buffer pH	10,01	=	1,8 mV
0,01	mole NaOH	=	2,3 mV
0,1	mole NaOH	=	-0,4 mV
1,0	mole NaOH	=	-8,6 mV

上の一覧から、pH7 から異なる pH 値を持つ水溶液を測定すると、異なった拡散電位を隔膜に発生することが分かります。

3.4.2　化学反応による隔膜の汚染

参照電極用電解質と測定する水溶液の間にある隔膜での化学反応は、コストがかかっても避けるべき課題です。反応は隔膜の汚染に繋がり、結果隔膜の抵抗を上昇させ不正確な測定を生じます。参照電極は化学反応を生じやすい塩化銀を持っており、とりわけ硫化物に対し反応します。このため硫化物の堆積物により隔膜が汚染されないよう、pH を測定する水溶液に硫化物が含まれていないか非常に注意する必要があります。

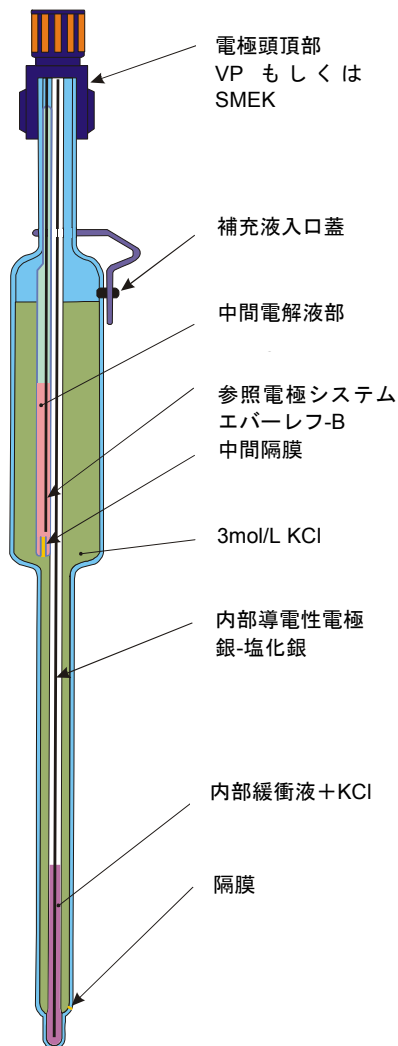
硫化銀汚染が発生すると隔膜は黒く変色し、簡単に見分けることが出来ます。汚染の結果、電極システムの応答時間が明らかに異常と分かるぐらいかかるようになります。これは隔膜抵抗の劇的上昇によるもので、汚染した電極システムでは校正も不可能になります。

3.4.4.1　エバーレフ参照電極システム(EVEREF)

隔膜に置ける硫化銀汚染に対応するためハミルトンはエバーレフ(EVEREF)参照電極システムを発明しました。このシステムは、銀で出来た参照用の電極線の先端に栓となるように塩化銀溶液のガラスで出来た貯蔵部が設置されています。貯蔵部は、参照用電解液への電極電解液の拡散を行うため高密度に圧縮された綿が先端に詰められています。高密度の綿は温度差があるときに引き起こされる電解液による塩化銀溶液の消耗を防ぎます。

エバーレフ参照電極システムは参照電位の安定性を強化し、複合電極の寿命を大幅に延長

します。

3.4.4.2　エバーレフ-B　二段液絡参照システム

中間電解液部を持つ pH 電極システム
ハミルトン　ケムトロード ブリッジ

隔膜での化学反応が避けられない場合、中間電解液部を持つ参照電極システムがその解決方法としてあります。

ハミルトン　エバーレフ-B(EVEREF-B)二段液絡参照システムは中間電解液部を持ち、参照用電解液は二段目に設置された電解液貯蔵部の隔膜により完全にエバーレフ参照電極システムから分離されます。これにより参照用電解液には銀が全く入らない状態を保ち、pH 電極の寿命は大幅に向上します。

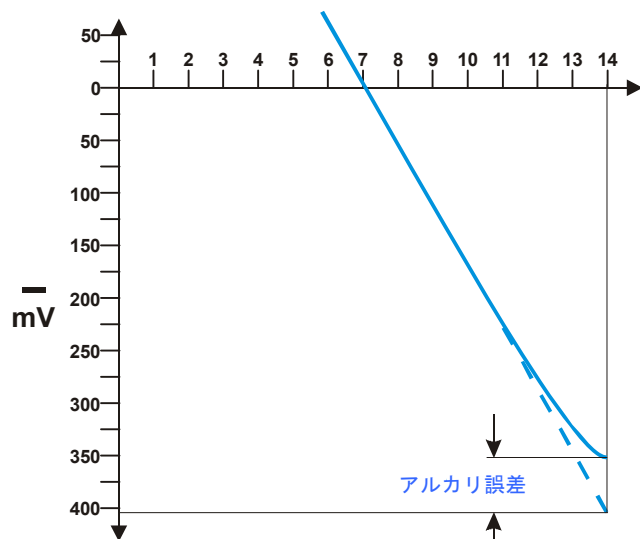
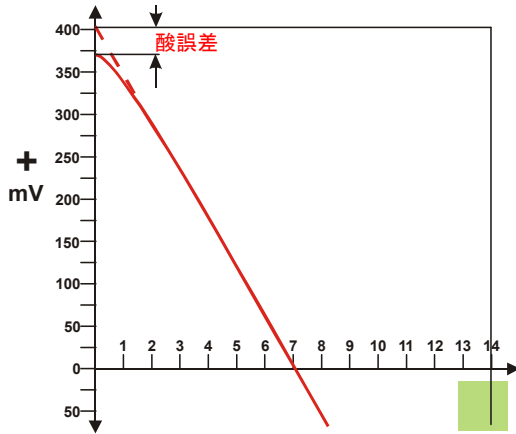
エバーレフ-B は硫化物を含む水溶液内で良好な pH 測定を行えます。また主となる参照用電解液のみ補充します。

3.5　アルカリと酸による誤差

3.5.1　アルカリ誤差

pH10 以上の水溶液において、測定電極のゲル層の構造は測定精度を悪化させる方向へ変化を生じます。これはアルカリ誤差と呼ばれ、高濃度のアルカリイオンによって引き起こされます。特にナトリウムイオンでは顕著に発生します。これらのイオンは、部分的にあるいは完全にガラス電極表面のゲル層の水素イオンを置換してしまいます。このため測定電極の外側ゲル層の相境界の電位に影響します。その変化は実際より低い pH 値が測定される状態になります。早い日数で、pH9 から 10 の間でアルカリ誤差がガラス膜に発生します。現在ガラス膜はナトリウムに変わりリチウムを使うようになり、結果今日では pH12 から 13 の間で誤差が発生します。

アルカリ誤差は pH が上昇するにつれ増え、またより高いアルカリ濃度とその温度上昇でより大きくなります。

アルカリ誤差に対応するため、高アルカリ水溶液に使用できるよう電極製造会社は低いアルカリ誤差になる特別なガラス膜を持つ測定電極を製造しています。

3.5.2　酸誤差

低い pH 値を持つ水溶液では測定電極と参照電極の間の電位はネルンストの式とは異なった値を持ってしまいます。実験を通し判明したことは、ガラス膜のゲル層は pH 値が低い領域で酸の分子を吸収することが証明されています。この吸収は H+イオンの活動を減少させ、結果低い電位がガラス膜外側の相境界に発生します。その結果、pH 測定値は実際より高い pH 値を示します。この影響が酸誤差として知られています。

アルカリ誤差と同じように、製造会社は高酸性溶液で誤差が小さい電極を用意しています。

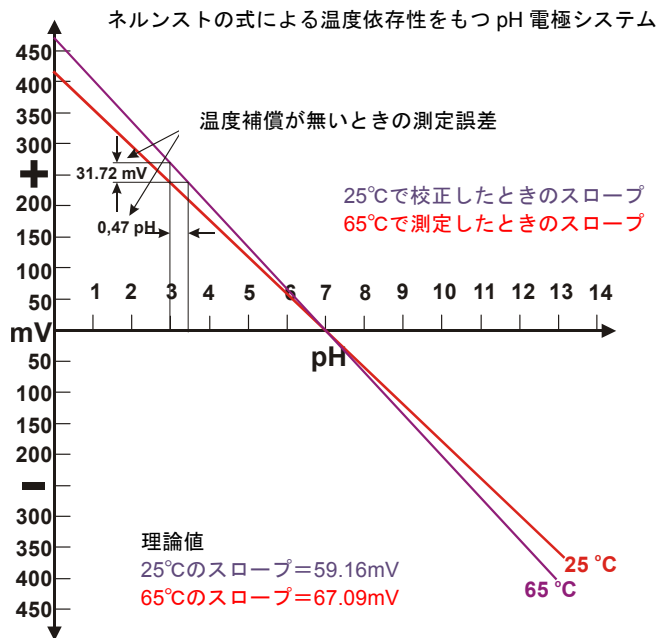
またハミルトンのガラス膜は酸誤差は pH1 まで発生しません。

3.6　温度の影響と温度補償

pH 測定は温度依存性があります。ほぼ完璧な pH 測定を行うためには三つの温度についての要素を考える必要があります。

1．温度依存性のあるネルンストの式

2．等温線交差点の位置

3．測定する水溶液の pH/温度依存性

ネルンストの式の温度依存性と pH 電極システムの理論スロープについては、3.1 で述べた通りです。ネルンストの式における温度依存性は簡単に計算することが出来ます。そして決まりとして、この温度の影響のみが、手動あるいは自動温度補償を組み込んだ pH メーターに用いられています。グラフは一般的な温度補償により発生する理論的誤差を示しています。

ここで等温線交差点の位置について同様に温度の影響を考慮する必要があります。その理由は等温線交差点の存在とその測定については 3.3.5 で説明していますのでそちらを参照してください。現在電極製造会社は、等温交差点の位置が出来る限り pH7 に近くなるよう pH 測定電極を製造しています。これにより通常の温度補償では除去できない誤差を減らそうとしています。そして現在、昔 pH メーターが持っていた U_{is} ポテンションメーターの機能は省かれ、最新のマイクロプロセッサーで測定する pH 測定器では U_{is} を補正する能力を

持っています。

3 つ目の要素、pH/温度依存性のある水溶液は、水溶液の温度係数とも呼ばれています。その分子の解離は高い温度に依存しています。測定する水溶液の温度の変化は水素イオン濃度の変化をもたらし、結果 pH 値も変化してきます。この pH の変化は現実であり、測定誤差として説明することはできません。

全ての酸とアルカリ水溶液の pH/温度依存性は知られていません。そのため測定する水溶液の温度と pH 値の関係を前もって決めることが最も重要となります。それを行わない場合、その pH 測定は意味が無くなります。

3.7　多様な電極の形

全ての pH 測定に対し同じ形状の電極を用いることは困難です。研究所ではしばしば測定対象、仕様に合わせた電極形状が必要とされ、結果多様な形状があります。

電極製造会社は測定仕様のほとんどをカバーできるようにするため、多彩な電極構造を提供しています。

形状 a)

最も一般的な電極の形状で、広い測定仕様、研究所からプロセス制御まで対応します。測定電極及び参照電極、そして複合電極はこの構造を基本に製造されます。

形状 b)

グランドスリーブ隔膜構造を持つ標準的な複合電極です。この電極は汚れあるいは非常に汚染の激しい水溶液を測らなくてはならないときに、主に研究所で使用されます。また非水溶液系の測定液にも使用されます。隔膜はスリーブを上に持ち上げることで簡単に洗浄できます。この構造の電極はプロセスでの使用は制限されます。振動に対しての注意が必要です。

形状 c)

この構造例はグランドスリーブ隔膜とパイプコネクターの二つの機能を持つ電極です。保守の時間を最短にするためと、パイプコネクターを通じて外部の電解液貯蔵タンクと接続し参照電極内に圧力を与えます。この電極構造は研究所とプロセス制御で用いられています。特に発電所の純水において用いられます。

形状 d)

この電極は主に化学産業、バイオテクノロジー産業のプロセスで使用されています。電極は大きな電解液容器を持ち、時には中間電解液貯蔵部を持ちます。電解液は加圧され SIP の蒸気による滅菌に対応します。この電極を取り付ける場合、特別な電極ホルダーが必要です。研究所用途では用いられません。

形状 e)

研究所等で少量のサンプルを測定するのに使用されます。

形状 f)

この構造は肌、皮等の表面の pH を測定するため平らなガラス膜を持っています。ハミルトンは割れにくいプラスチック管構造で提供しています。通常ポータブルの pH 測定器と組み合わせて使用されます。

形状 g)

ゲルあるいはポリマーを用いた参照電極を持つ複合電極です。本体の管はプラスチックで作られています。割れにくい構造を持つことからポータブルタイプの pH 測定器と組み合わせて使用されます。

形状 h)

点接触電極構造を持っています。これは通常バター、チーズなどの製造業、食品関係の研究所で使用されます。肉類、チーズの pH 測定を容易に行えます。

3.8　劣化

3.8.1　測定電極の劣化

使用していない場合でも、すべてのガラス測定電極は劣化していきます。劣化の過程は連続で製造後すぐに始まります。

劣化の原因として上げられる主要なものは

1） 膜ガラスの化学構造
2） ガラス膜内部ゲル層の間断の無い成長
3） 測定中、洗浄中に起こるガラス膜の外側のゲル層に対する化学的そして機械的衝撃による劣化が明らかに加速度的に進む場合
4） 60℃を超える高い温度の水溶液の測定
5） 高い酸性と高いアルカリ性水溶液の測定
6） 未使用時の不適切な電極システムの取り扱い　例）洗浄と保存の失敗

典型的な劣化状態での測定電極の症状

a) 応答時間が長くなる
b) 膜の抵抗が増大する
c) スロープが下がってくる。特にアルカリ水溶液
d) 非対称電位のずれの発生

ガラス測定電極の寿命を決めることは不可能です。とりわけ上記にある問題が複合して発生している場合、電極の性能を悪化させていきます。

- 通常の温度環境で pH4 から pH8 の常温の水溶液を連続で測定した場合、その潜在寿命は 18 ヶ月と考えられます。
- 90℃を超える状態で測定した場合は 2 ヶ月で寿命になります。

- 高いアルカリ、特に pH13 を超えるアルカリ性水溶液にさらされ、90℃以上の水温が継続している場合、2 から 3 週間で寿命になります。

膜の抵抗の上昇、スロープの低下、ゼロ点のずれ（非対称電位のずれ）、それらは現代の pH メーターを用いて校正することで補正できる範囲内で補償されます。

応答時間の悪化は寿命の表示となります。もし応答時間が利用に適さないと判断された場合、新しい電極に交換する以外性能を元に戻す手段はありません。

3.8.2　参照電極の劣化

参照電極は原理的に劣化することはありません。しかしそれらの寿命は利用環境と保存方法を間違えてしまうことで短くなってしまいます。

参照電極は電解液を電極管内に十分満たしているのですが、参照電位はしだいに不安定となり、電極システムの応答時間は緩慢になってきます。極度に厳しい環境に置いては電極の導電性システム全体が破壊されてしまうことがあります。

参照電極の最も重要な部分である隔膜は、常に清浄な状態を保たなくてはなりません。測定する水溶液が隔膜を通して内部電極液に入ることは許されず、隔膜における全ての化学反応は避けなくてはなりません（3.4 項を参照）。

ゲル電解質を利用する参照電極は電解液の補充をする必要がなくなり、保守の費用を低減しましたが、それらは隔膜からの拡散のためある程度の抵抗圧力(最大 200kPa)を持ちます。しかしこの抵抗圧力は両方の方向(電極の外と内側)で発生し、測定している水溶液が参照システムに徐々に達し、電極が汚染されてしまいます。加えてゲル電解質の KCl の濃度は時間の経過とともに測定している水溶液により希釈されていきます。高い温度あるいは速い温度変化もまたゲル電解質の寿命を短くします。ゲル電解質を持つ複合電極は 60℃以上の

温度を持つ水溶液で使用することは避けなくてはなりません。ゲル電解質を pH2 から 12 で 25℃の環境で使用した場合の妥当な寿命は約 6 ヶ月と見られています。

ハミルトンのポリソルブ(POLISOLVE)ポリマー電解質を用いた参照電極は pH0 に至る高い酸性を示す水溶液で使われます。この参照電極は完全に保守を不要としています。温度上限は 130℃になり、一般的なポリライトの 90℃を大きく上回ります。しかし電極が常時 130℃の温度にさらされ続けた場合、その寿命は急激に短くなります。その点を理解しておく必要があります。通常の測定状態でポリソルブの持つ寿命は最大 12 ヶ月になります。

3.9　校正

電極は校正精度以上の精度をもつことはできません。相対的に正確な pH 測定を行うためには、校正を行うときに特別な注意が必要です。

3.9.1　pH 標準緩衝液と二次緩衝液

pH の正確な校正を行う前に、最初に適切なバッファー液の入手が可能であるか確認します。pH 緩衝液は弱い酸と強塩基を持つこれらの酸の塩類の混合液、あるいは弱い塩基と強い酸をもつこれらの塩基の塩類の混合液です。緩衝液は微量の酸あるいは塩基が加わっても変化せず安定していることが特徴です。

アメリカ国立標準技術研究所(NIST)は pH を正確に校正するにあたり 9 つの緩衝液を用いることを推奨しています。これらの緩衝液は pH スケールの参照点として用いられます。測定により水素イオンのみの振る舞いを証明することは不可能です。

NIST の調合方法で作られた全ての緩衝液は標準緩衝液と呼ばれます。

水素イオンの振る舞いは温度依存性があるように、全ての緩衝液の pH 値も同様です。NIST 標準緩衝液の温度依存性は表で示される通りです。標準緩衝液は精度が 0℃から 60℃の間で±0.005pH、60℃から 95℃の間では±0.008pH 以内となっています。NIST 緩衝液は研究所で専門的に使用されます。工業用途ではテクニカルバッファー＝二次緩衝液を用います。二次標準液は標準緩衝液より安定しており製造もより簡単です。それらの精度は最良の物で±0.02pH を持ち、製造会社によりその精度は異なります。温度依存性は通常保存容器に記載されます。汎用の二次標準液は保存期間が定められています。ほとんどの緩衝液は未開封状態で 1 年程度です。一度開封すると数ヶ月の寿命となります。とりわけアルカリ緩衝液は大気の CO_2 の影響で短くなります。

しかしハミルトンが開発したデュラキャル緩衝液は異なります。これらの特許化された二次緩衝液は従来の寿命から大幅に延長されています。その高い精度は製造から 5 年間保証されます。またアルカリ緩衝液の pH9.21 と pH10.01 緩衝液は開封後でも長い寿命を持ちます。

それぞれの容器に保存されているハミルトンの緩衝液は、その品質が証明され、実際の pH 測定値と有効期限が明記されています。証明書は NIST 及び PTB の一次標準にトレースが取られています。

NIST 標準緩衝液の pH 値

NBS コード	A	B	H	C	D	E	F	I	G
Temp. C	Potassium tetra-oxalate	Potassium hydrogen tartrate	Potassium dihydrogen citrate	Potassium hydrogen phthalate	Phosphate	Phosphate	Borax	Sodium carbonate/ sodium hydrogen carbonate	Calcium hydro-xide
0	-	-	3,863	4,010	6,984	7,534	9,464	10,317	13,423
5	1,668	-	3,840	4,004	6,951	7,500	9,395	10,245	13,207
10	1,670	-	3,820	4,000	6,923	7,472	9,332	10,179	13,003
15	1,672	-	3,802	3,999	6,900	7,448	9,276	10,118	12,810
20	1,675	-	3,788	4,001	6,881	7,429	9,225	10,062	12,627
25	1,679	3,557	3,776	4,006	6,865	7,413	9,180	10,012	12,454
30	1,683	3,552	3,766	4,012	6,853	7,400	9,139	9,966	12,289
35	1,688	3,549	3,759	4,021	6,844	7,389	9,102	9,925	12,133
38	1,691	3,548	3,755	4,027	6,840	7,384	9,081	9,903	12,043
40	1,694	3,547	3,753	4,031	6,838	7,380	9,068	9,889	11,984
45	1,700	3,547	3,750	4,043	6,834	7,373	9,038	9,856	11,841
50	1,707	3,549	3,749	4,057	6,833	7,367	9,011	9,828	11,705
55	1,715	3,554	3,750	4,071	6,834	-	8,985	-	11,574
60	1,723	3,560	3,753	4,087	6,836	-	8,962	-	11,449
70	1,743	3,580	3,763	4,126	6,845	-	8,921	-	-
80	1,766	3,609	3,780	4,164	6,859	-	8,885	-	-
90	1,792	3,650	3,802	4,205	6,877	-	8,850	-	-
95	1,806	3,674	3,815	4,227	6,886	-	8,833	-	-

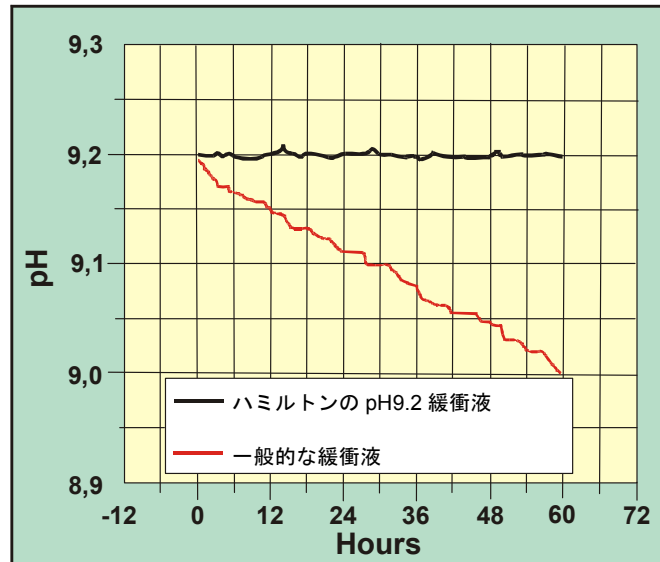
A 四シュウ酸カリウム　B 酒石酸水素カリウム　H カリウム二水素クエン酸塩

C リン酸水素カリウム　D リン酸塩　E リン酸塩

F 四ホウ酸ナトリウムの十水和物　I 炭酸ナトリウム/重炭酸ナトリウム

G 水酸化カルシウム

ハミルトン社製アルカリ緩衝液と一般的なアルカリ緩衝液の安定性比較

両方の緩衝液は大気にさらされた状態です。

使用した緩衝液は常に廃棄するようにし、元の容器には決して戻さないでください。このためハミルトンでは保存容器に使用済みの緩衝液が戻らない構造を持つ容器を開発しました。このキャルパックボトル(CALPAK)は以下の特徴があります。

1) 緩衝液を分けるための容器が必要ない。

2) 必要な量の緩衝液しか使わない。

ハミルトン緩衝液　pH 値と精度

緩衝液	pH 値	精度	工場出荷時からの 有効期間(月)
ハミルトン デュラキャル緩衝液 (NIST/PTB)	1.09	±0.02pH	60
	1.68	±0.02pH	60
	2.00	±0.02pH	60
	3.06	±0.02pH	60
	4.01	±0.01pH	60
	5.00	±0.02pH	60
	6.00	±0.02pH	60
	7.00	±0.01pH	60
	8.00	±0.02pH	60
	9.21	±0.02pH	60
	10.01	±0.02pH	60
ハミルトン	11.00	±0.05pH	24
ハミルトン	12.00	±0.05pH	24

校正をとると、その精度はバッファー液を超えることはありません。

3.9.2　校正の手順

以前にも説明した通り、ネルンストの電位(理論値)と全く同じ応答をする pH 電極システムはありません。その理由は電極の持つ多様な電位の存在があり、温度の変化によりその値が変化するからです。

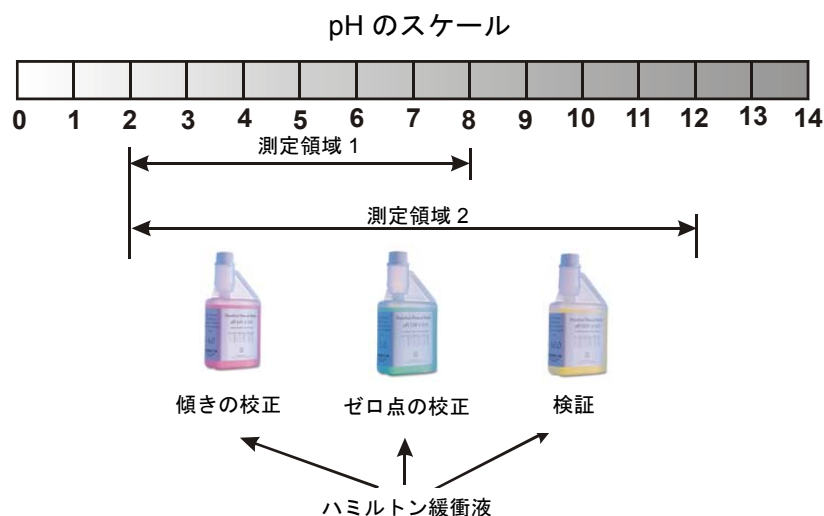
測定電極、参照電極が分離したもの、あるいは一緒になっている複合電極を効果的に使用するため、また正確で再現性のある pH 測定を行うため、pH メーター／トランスミッターは用いる電極システムの特性に合わせる必要があります。

備考 : 電極自身は校正の結果調整されることはなく、用いる pH 電極システムの不完全性を

補償するために mV 測定器であるメーターやトランスミッターを調整します。既知の緩衝液を用いることで pH 電極システムの特性が pH メーターに反映されます。

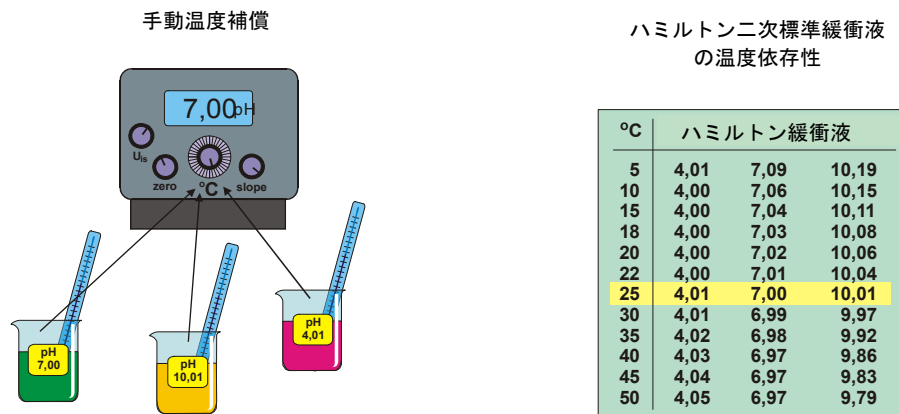
アナログ式とデジタル式の pH メーターの間には校正の手順に違いがあります。その手順についてはそれぞれのメーターの取扱説明書を参照します。ここではそれぞれのメーターを用いた校正について簡単に説明します。

3.9.2.1　アナログメーターの校正

1) 2 つの異なった pH 値を持つ緩衝液を用意する必要があります。1 つの緩衝液は pH 電極のゼロ点に最も近い値を持つ pH7 を選択します。もう 1 つの緩衝液は使用する pH の範囲で最も離れた値を選択し、かつゼロ点から出来る限り離れていることが望まれます。少なくとも 2pH の違いが必要です。測定レンジが酸及びアルカリの領域の場合は 3 つ目の緩衝液が必要になります。2 つ目が酸の領域なら、3 つ目はアルカリの領域となります。そして共にゼロ点から 2pH の違いを持ちます。

2) pH 緩衝液は温度依存性があります。正しい pH 値を用い測定するため、緩衝液の温度を測定します。温度の調整用ポテンションメーター(手動温度補償)は緩衝液の温度に合わせ調整します。温度センサーが付いており自動温度補償が使用できる場合は、温度センサーを緩衝液に浸した状態にします。

手動温度補償

ハミルトン二次標準緩衝液の温度依存性

°C	ハミルトン緩衝液		
5	4,01	7,09	10,19
10	4,00	7,06	10,15
15	4,00	7,04	10,11
18	4,00	7,03	10,08
20	4,00	7,02	10,06
22	4,00	7,01	10,04
25	**4,01**	**7,00**	**10,01**
30	4,01	6,99	9,97
35	4,02	6,98	9,92
40	4,03	6,97	9,86
45	4,04	6,97	9,83
50	4,05	6,97	9,79

3) 電極システムを純水で洗浄したのち、pH7(0mV)ゼロ点校正を行います。電極システムは少なくとも 1 分間はそのまま浸漬した状態を保ちます。緩衝液の値に近いところで測定値が安定したら、その値をゼロ点調整用ポテンションメーターで調整します。ゼロ点調整ポテンションメーターは@pH あるいは pHas と表示している場合があります。アナログ pH メータのゼロ点校正は非常に重要です。スロープ校正を実施する前に必ず行ってください。

4) ゼロ点校正が終了した後、電極システムは純水で洗浄した後、乾いたティッシューなどで付いている水分を吸わせます。電極の濡れを取る時は絶対にこすって水分を取らないでください。軽く電極の表面をたたくように表面の水

擦らない！！

擦らない！！

分をとります。また電極の表面をこするようなことは絶対にしないでください。これは静電気を電極のガラス管に発生させ、数時間正確な測定が不能になります。

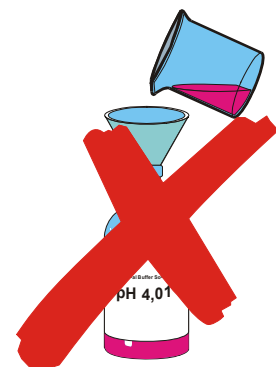
5) 電極システムは二番目の緩衝液に浸します(測定レンジによって酸もしくはアルカリを選択)。pH メーターの値が安定した後、スロープ調整用ポテンションメーターで緩衝液の値と一致するように調整します。ポテンションメーターの表記は ΔmV/ΔpH と表記されることもあります。

＊ スロープを調整した後ゼロ点に再度浸漬し、測定値を確認します。

＊ 校正作業は必ず連続して実施してください。間をおいて行うと校正の信頼性が失われます。

6) 測定レンジが酸及びアルカリの両方を使用する場合、三番目の緩衝液を確認のため使用します。ゼロ点の校正を終え、二番目の校正点を終えた後、三番目の緩衝液で測定レンジが正しいか確認します。このとき電極が酸誤差、アルカリ誤差が発生しないことに注意します。

7) 温度による誤差、とりわけ拡散電位と等温線交差点により発生する誤差を出来る限り細小にするため、実際に電極が使用される条件の温度で校正をとることが望まれます。

8) 校正が正常に完了したら、使用済の緩衝液は廃棄します。再利用、あるいは容器に戻すことは絶対に行わないでください。

3.9.2.2　マイクロプロセッサーを使用した pH メーターでの校正

マイクロプロセッサーを使用している pH メーターは研究所そして産業プラントのオンライン計器として多く利用されています。ポータブルタイプも今はマイクロプロセッサーで pH 値を演算表示するようになっています。これらの利用方法は非常に単純です。通常操作する人はメニューガイドに従い校正を実行します。これらの機器は誤った取り扱いを発生しないようガイドする機能を持っているため、測定エラーは非常に少なくなっています。

その校正手順はアナログメーターとはそれほど大きく変わりません。二点の緩衝液は必要ですが、pH7 のゼロ点校正は必須ではなくなりました。二つの緩衝液は選択しているレンジのスパンの始めと終わりの点に近いところを用います。ゼロ点、スロープ、等温交差点は校正をすすめる中ですべてプログラムに従い計算され、自動的に算出されます。

一般的には以下の手順で校正は実施されます。

1) 二つの pH 値の異なる緩衝液を用意します。一番目の緩衝液の pH 値は測定スパンの開始点に近いところを選択します。二番目の緩衝液は測定レンジのスパン点に近いところを選択します。

   校正モードが起動した後、校正メニューは校正の手順を作業毎に知らせます。場合によっては緩衝液の値を手動で入力する必要がありますが、現在は緩衝液の値を自動で判定して校正点を取得します。

2) 緩衝液の温度は、pH 電極システムに付属する温度補償用温度センサーを用い、あるいは単体のガラス温度計を用い測定されなくてはなりません。温度の値は手動で入力するか、あるいはメーターに温度センサー取り付けられている場合は自動的に測定されます。

   pH 電極の取り扱いは 3.9.2.1 項で述べたのと同様の取り扱いとなります。

3.9.3　再校正

pH の校正は周期的に実行しなくてはなりません。その周期は定義することができません。その理由として以下の要素があります。

a)　測定する pH の値

b)　測定する水溶液の状態

c)　測定する水溶液の温度

d)　電極システムの使用期間

e)　要求される精度

校正周期は時間、日、週あるいは月単位があります。そして個別の使用状態に応じ確立する必要があります。仕様の分からないプロセス水を測定する時、最初は出来る限り校正を頻繁に実施します。明確な変化が校正によって確認されない場合は、校正の周期を徐々に伸ばしていきます。

校正の周期は実験的に確立されます

3.9.4　応答時間

pH 電極システムを緩衝液に浸漬したが緩衝液の pH 値がなかなか表示されないとき、正常な pH 電極システムの応答時間はほぼ 30 秒で 0.01pH(0.6mV)以内に到達します。このため

メーターが緩衝液の pH 値を安定して表示するために、応答時間は十分にとる必要があります。そして安定したところで pH 値を校正します。誤った pH 測定が行われる原因の多くは、緩衝液に入れた時、電極の応答が十分安定していない状態で校正していることが原因であることがよく見受けられます。

電極の温度と緩衝液の温度の違いが 10℃以上ある場合が考えられます。この場合、緩衝液の温度を上げるようにします。加温した緩衝液の温度に電極が到達するまで、校正は待つようにします。

電極システムに使用されている保存用溶液が原因と考えられる場合があります。使用していない電極を蒸留水に保存しないでください。この状態で保存しますと、電極システムは明らかに応答がゆっくりしたものになります。3mol/L の KCl 水溶液がガラス電極の保存用として一番優れています。

マイクロプロセッサーで作られた pH メーターは安定したときの校正値を予測し早く校正を終えるプログラムを持っています（校正点自動取得機能）。検証測定を行うと、この自動校正点取得機能は、新しい電極を用いた場合において時間をかけて安定した状態で測定した値と比較し 0.01pH を超えない範囲に収まることを示しています。

3.9.5　校正時の問題/その原因

pH 測定システムを校正するとき、3 つの良く知られた問題に直面することがあります。

1） ゼロ点校正が完了しにくい。

2） スロープ校正が成功しない。

3） 長い応答時間(3 分以上)

原因について最もよく確認されるものは以下の通りです。

a) 使用した緩衝液が汚染しているあるいは期限切れである。あるいは間違った緩衝液を使用していた。

b) 参照電極の電解質が汚染されている、あるいは隔膜が塞がっている。

c) 寿命に達している電極システムを使用している。

d) 使用している電極システムが十分水和化されていない(長期間乾燥した状態に置かれたか、酸で洗浄したあとに発生)

e) 測定電極の膜に亀裂が発生している。

f) 電極を清掃した際、表面を布等で擦ったために電極システムに静電気が発生している。

g) 電極と緩衝液の温度差が 10°C以上ある。

h) pH 電極のゼロ点と pH メーターのゼロ点の違い。これは非常にまれなケースです。通常 pH7 をゼロ点とし、0mV を基準としています。例外的に電極のゼロ点が pH7 とは大きく異なる場合に発生します。

i) 電極システムと pH メーターの接続に問題が生じている。ケーブル内の断線あるいはショートあるいは接続プラグの問題（湿気による劣化）

3.10　期待される精度

pH 測定の精度は多くの要素に左右され、その要素は制御できる場合もあればそうでない場合もあります。制御できない要素については、それが pH 測定に与える影響度の度合いは極端ではありません。制御できる要素については監視を行いそして可能な限りその影響を小さくする必要があります。

pH 測定システムの校正は最も重要な要素の 1 つです。高い測定精度を確かなものにするため、正しい校正手順を守ります。新しいそして正確な緩衝液を用い、校正のための測定値が十分安定する時間をとるようにします。校正の周期の時間は可能な限り短くします。pH 測定の精度は校正にもちいた緩衝液の精度以上によくなることは決してありません。このため出来る限り緩衝液の測定は理想的な状態で行うようにします。

温度は pH 測定の結果に影響することを改めて繰り返し記します。高い精度を維持するためには、測定している水溶液の温度と校正に使用する緩衝液の温度は出来る限り近づけることが望ましい。また pH 測定される水溶液の温度は正確に測定されなくてはなりませんが、可能ならば測定する水溶液の温度を一定に保つようにすることで温度補償を効果的に使用出来るようにし高い pH 測定精度を維持します。

参照電極はプロセスの水溶液の圧力より 100kPa 加圧されている必要があります。これは参照電極の電解質の流れを維持し、測定している水溶液が参照電極内の電解質に侵入するのを防止します。隔膜は常に清浄な状態を保たなくてはなりません。隔膜の仕様は測定対象の仕様に合わせ適切に選択することで、測定の問題の解消及び測定精度の大幅な改善が行えます。

参照電極内の導電性電極システムと測定電極内の導電性電極システム、測定電極内電解質、参照電極内の電解質は同一でなくてはなりません。

測定電極のガラス膜は常に清浄な状態を保たなくてはなりません。ガラス膜の堆積物は測定精度を急激に低下させ、極端な場合には測定不能になります。

期待する精度は、実質的に達成できる結果を上回ることはありません。

十分に水和化された電極が $10^{12}\Omega$ の入力インピーダンスを持つ精度の高い安定した pH メーターに接続された場合、その現実的な精度は±0.03pH から±0.05pH の間になります。研究所の環境では±0.02pH が達成できます。

4.　電極の取り扱い

pH 測定システムは本質的に保守の頻度が高い物です。ほとんどの保守の活動は pH 電極システムの校正と洗浄に向けられています。保守期間における電極システムの正しい取り扱いは pH 測定システム全体に置ける理想的な機能を維持するための最も重要な要素といえます。

不適切な取り扱いは電極の寿命を明白に縮めあるいは信頼性の低い測定となります。電極の正しい取り扱いは測定結果の改善のみならず、無駄なコストの増大を防ぎます。

4.1　保存

pH 電極システムの保存を考えた場合､個別の電極で構成された pH 電極システム(測定電極、参照電極が別々になったもの)と複合電極があります。また保存期間も考慮する必要があり

ます（数週間、数ヶ月あるいは測定と短期間の保存の繰り返しなど）。

4.1.1　測定電極の保存

測定電極は長期間保存が可能です。しかしながら、使用する前に電極は必ず 48 時間以上普通の水道水に浸す、あるいはわずかに酸性の水溶液に浸しガラス膜にゲル層が形成されるのを待ちます。

通常電極はすぐに使用できる状態を保っています。ほとんどの製造会社はその測定電極を水和化した状態で出荷しており、プラスチックあるいはゴム製のキャップに液体を入れガラス膜に取り付けています。このキャップは常に液体で満たされ、水道水もしくは弱い酸性の溶液を用います。この処理によりガラス膜は水和化され外側のゲル層は十分に形成されます。

測定電極が測定を周期的に実施するため、短期間の周期で保存される場合、その期間は電極を水道水あるいは弱い酸性の水溶液に浸すようにします。あるいは蒸発を防ぐ構造を持ったガラス膜保護用キャップに水道水あるいは弱い酸性の水溶液を入れ漏れないように取り付けて保存します。出荷時に付けてあったキャップは捨てずに保管しておいてください。

4.1.2　参照電極の保存

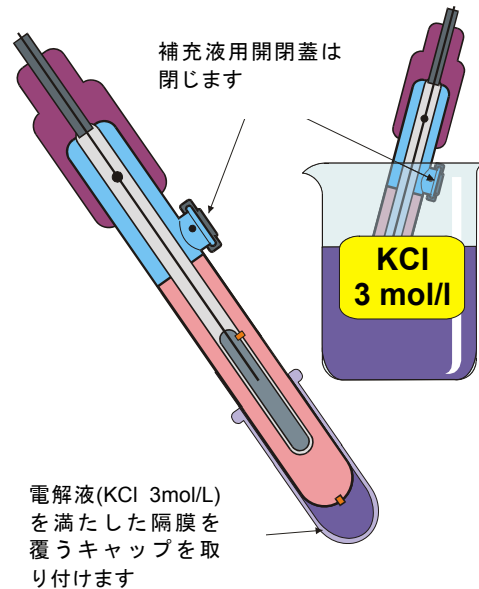
参照電極の保存には、隔膜を保護するために参照用電解液と同じ電解液を用いぬれた状態にします。特に長期保存の場合は乾かないように注意をしてください。通常は 3mol/L の KCl を用います。

乾いた状態にしますと隔膜を通じて内部の電解液が電極の外に染み出し、隔膜が結晶化した電解質で次第に覆われていきます。結晶そのものは問題を生じませんが、乾いた状態は隔膜抵抗をかなり上昇させます。この状態は補充液を追加しても直りません。高い隔膜抵抗は大きな測定誤差あるいは測定が全く出来ない状態にします。

そのため短期あるいは長期の保存に関わらず、必ず参照電極に使用されている電解液で隔膜をぬれた状態に保ってください。また補充用開閉蓋は適切な固定具で開かないようにしてください。

水道水もしくは純水は保存溶液として参照電極には使用しないでください。水は隔膜を通過し参照電極内へと侵入します。その結果隔膜の電位が上昇し正確な pH 測定が行えなくなります。

4.1.3　複合電極の保存

複合電極の場合は測定電極及び参照電極の両方を保存できる溶液を用います。通常は参照電極に使用される電解液を用い保存します。参照電極に補充が行える仕様の複合電極の場合は、補充液用開閉蓋は必ず閉じた状態にしてください。

参照用電解液にゲル電解質を使用している場合、参照液の補充機能を持た無いため、乾燥状態は絶対に発生しないように注意する必要があります。必ず 3mol/L の KCl で参照電極隔膜、測定電極のガラス膜を保護し、乾燥が発生していないか確認を行うようにしてください。これはポリマー電解質を使用している参照電極においても同じ扱いです。

4.2　電極システムの洗浄

工業用 pH 電極システムはプロセスによりガラス膜あるいは隔膜の汚染が発生します。その結果、以下の問題が複合して発生します。

a) ゼロ点のずれ

b) スロープの傾きが下がる

c) 長い応答時間

原理的に電極システムは理想的な pH 測定を行えるようにするため、常に電極の清掃が必要です。そのため定期的な電極の清掃は通常の保守の日程とは別に設ける必要があります。洗浄の頻度は測定している水溶液によります。このため個々の pH 電極に合った定期的な保守の周期を確立する必要があります。それは数時間毎あるいは数週間毎と異なってきます。以下に汚染の種類により用いる洗浄の方法を上げます。その後、洗浄後の pH 電極の取り扱い方法を説明します。

1. 洗浄方法

* 薄めた中性洗剤を用いてガラス膜の堆積物を取り除く、あるいは隔膜の付着物を取り除きます。
* カルシウムの付着は 0.1mol/L の HCl に数分間電極を浸し取り除きます。
* 油分あるいは脂肪の体積に対して重曹（炭酸水素ナトリウム）の水溶液、もしく

は重曹の水溶液にクエン酸を溶かした水溶液にしばらく浸し取り除きます。この方法で汚れが取れない場合、エチルアルコールで短時間濯いでみます。

* タンパク質を含む水溶液を測定した電極はガラス膜と隔膜が汚染されやすい傾向があります。この場合は 1%のペプシンを溶かした 0.1mol/L の HCl 水溶液に数時間浸漬しておくようにします。
* 無機皮膜は一般に流通するガラスクリーナーを使用します。
* 硫化物を含んだ水溶液を測定している場合、参照電極内の電解液のほとんどは塩化銀に反応しています。この反応は硫化銀の汚染を隔膜に生じます(黒色になった隔膜)。電極に付着した硫化銀の堆積を取り除くにはチオ尿素/塩酸溶液に電極を浸し、完全に色が抜けるまで放置します。
* 非常に取れにくい堆積物に対しては過酸化水素あるいは次亜塩素酸ナトリウムを用います。
* 他の酸あるいはアルカリに溶解する堆積物に対しては 0.1mol/L HCl あるいは 0.1mol/L NaOH で数分間濯ぐことで除去できます。

2. 洗浄後の処理

電極の洗浄を終了しましたら、必ず電極を保存溶液(3mol/L KCl)に 12 時間以上、水和化によるガラス膜のゲル層の形成のため、できれば 1 日浸しておいてください。

＜校正＞

洗浄溶液は隔膜に浸透し、拡散電位を変化させるかもしれません。このため電極の水和化を行った後、必ず校正を行ってください。

洗浄は「濯ぎ」か「浸漬」の二つの状態で行ってください。機械的に電極を洗浄すること

は行わないでください；布、ナイフあるいは鋭利な道具等で表面を擦ったりしないでください。電極を壊します。また布で電極表面の水気を拭き取ったりしないでください。静電気が発生し、電極の応答が長時間発生しなくなる恐れがあります。

汎用的な酸洗浄液、アルカリ洗浄液の濃度については以下の値を推奨しています。

またこれらの濃度の洗浄液はハミルトンよりパッケージにして供給しています。

洗浄液セット：PN 238290

洗浄液 A	水酸化ナトリウム水溶液(<3%)	500mL
洗浄液 B	塩酸水溶液（4%）	500mL
保存液	3mol/L KCl	500mL

4.3　参照用電解液の補充あるいは交換

参照電極、あるいは複合電極で参照用電解液を用いている場合、参照用電解液の充填レベルを常に確認する必要があります。電解液の液面が下がり電極システムが電解液から露出している部分を確認したら、補充液充填開閉蓋を開け、電解液を電極システムが電解液の中に沈むまで十分に補充します。この作業はシュリンジあるいはピペットを用いると簡単に行えます。

参照用電解液に測定している水溶液が混入している場合あるいは参照用電解液の濃度が水分の蒸発により上昇している場合、内部の電解液は完全に交換する必要があります。

ハミルトンはそれぞれの電極の種類に応じ簡単な取り扱い方法と保守についての説明書を電極と共に提供しています。こちらを必ずご参照ください。これにより時間と費用を節約することが可能です。

5. pH 電極の pH メーターへの接続

5.1 測定電極の接続ケーブル

pH 測定電極は本質的に高い内部抵抗を持っています（最大 $5×10^9Ω$ のものがあります）。そのため、pH メーターあるいはトランスミッターへの接続はあらゆる電磁妨害を生じやすい状態です。このための特別な、高い要求が pH 測定用ケーブルの品質に求められます。

測定電極は同軸ケーブルを用い、そのノイズ遮蔽構造によりノイズを低く抑え測定器へと信号を送ります。このケーブルは高い絶縁抵抗を持ち、その値は常に測定器の持つ入力インピーダンス($10^{12}Ω$)より高い物を用います。通常同軸ケーブルの絶縁抵抗は 1m あたり $10^{14}Ω$ から $10^{17}Ω$ あります。

それ以外の仕様としてケーブルの電気容量があります。これは測定している信号の時定数を増大させるため可能な限り低いものを使います。経験的に pH 接続ケーブルの電気容量は 150pF/m より低いものを使用します。200pF/m のケーブル容量のものを 50m 用いますと、pH 電極システムからくる応答信号が 50 秒遅れてメーターに届きます。現在 pH 専用の同軸ケーブルはその電気容量が 64pF/m から 102pF/m のものが使用されています。

pH 電極接続ケーブルの定格温度について

pH 測定が 70℃以下の仕様では標準的な pH 接続ケーブルが持つ定格温度は-30℃から+80℃となっています。130℃まで対応する場合は特別なケーブルを用います。

5.2 参照電極接続陽ケーブル

参照電極が別に取り付けられる測定機器の場合、電磁障害に対応したケーブルを用いる限

りケーブルはそれほど大きな問題になりません。通常標準の同軸ケーブルを使用します。

定格温度は測定電極と同様に選択します。

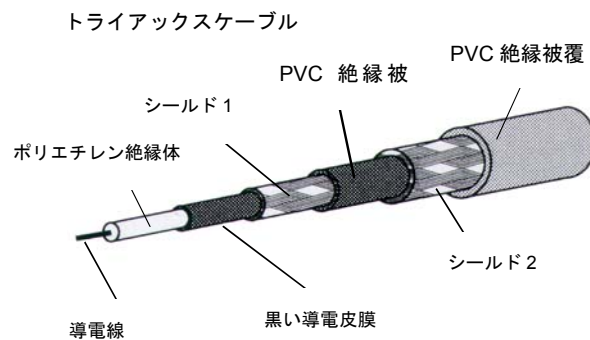
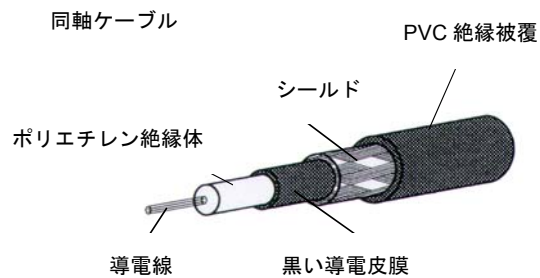
5.3　複合電極接続ケーブル

複合電極においても測定電極と参照電極が分離した仕様と同じことを考慮します。ケーブルを一本でまとめるため高絶縁二重シールド同軸ケーブル（トライアックスケーブル）を用いるようにします。同軸ケーブルの内部シールドは複合電極の参照電極側に接続するようにします。

5.4　ケーブルの準備と配置

pH 接億ケーブルの内部導電体の絶縁体は、銅線のメッシュ（シールド）で遮蔽されているだけでなく黒色の導電性被覆が付いています。この被覆は同軸ケーブルを動かしたときに発生する電圧を抑制する働きがあります。この黒色の被覆はケーブルの終端を電極のプラグあるいはメーターへ接続するために加工する際、注意して剥がす必要があります。この黒色の被覆が剥がされていないと内部導電体と同シールドの間にショートが発生します。同軸ケーブルの被覆を剥がす時、工具と作業者の手は乾燥し、清潔な状態にします。被覆を剥いた後、アルコール、エタノール等で剥いた場所を拭きます。この時布あるいはブラシを使用します。使用する布あるいはブラシも当然清浄な物を使用してください。油のついたてでケーブルの終端に触れ、絶縁が $10^7Ω$ まで低下した場合、ショートが発生します。そうなると pH 測定は不可能になります。

pH 接続ケーブルを配線する時は絶対に動力線と平行に配置しないでください。動力線と平

行に近接して設置した場合、電磁場の影響で誘導が発生します。この配置はどのような理由があれ決して行ってはなりません。複合電極に使用するトライアックスケーブルの外側のシールドは常に片側のみアースを取ります。全ての pH 接続ケーブルは最短で行うようにします。50m を超える配線は行わないでください。pH ケーブルは地中に埋めることは出来ません。埋設が必要な場合は金属あるいは樹脂製のコンジット管に通して埋設してください。

5.5　プラグあるいはケーブル？

電極製造会社は製造している pH 電極に対し 2 つのケーブル接続仕様を提供しています。1 つは 1m 程度のケーブルが直接電極の頭頂部に取り付けられているものとプラグを持つものです。それぞれの接続方式には長所と短所があります。

pH 電極にケーブルが既に取り付けられているタイプの場合、pH 電極の接続で確認されることは、接続部分が水に強いかという点です。通常水気、あるいは湿気の接続部に対する影響により測定が正確に行えないことが多いからです。一方 pH 電極を交換する際、ケーブルも一緒に交換となります。

プラグ仕様の pH 電極の場合、pH の電極の取り外しあるいは交換は簡単です。そしてケーブルの交換も必要ありません。しかし電極のソケットをプラグに接続するときは注意が必要です。湿気が電極とケーブルの接続部に入ると大きな問題になります。湿気がこの接続部に侵入すると安定した pH 測定は不可能になります。

以上で pH 電極の原理、またその使用方法に付いての説明を終わります。

水素イオン濃度について理解を深めるための試料については、付属する文書をご参照ください。文書は英語版のみとなります。

pH 測定についてのご相談、pH 電極の選定について質問等がありましたらお気軽に最寄りの代理店までお問い合わせください。

本書の内容は翻訳のため一部不適切な訳が含まれている可能性があります。その際はご指摘いただければ幸いです。

より正確な pH 測定を行う上で本書が役に立つことがあれば幸いです。

ハミルトン　pH 電極開発スタッフ一同

Theory is necessary, Experience is essential.

By Hamilton, pH Electrode system R&D team

サンプルによる研究所用 pH 電極系統図

- サンプルによる研究所用 pH 電極の系統
  - 水溶液
    - 微粒子が混在
      - 保守が最少
        - ガラス仕様
          - POLILYTE LAB
          - POLILYTE LAB TEMP BNC
          - POLILYTE LAB TEMP DIN
          - POLILYTE LAB TEMP Lemo
        - プラスチック仕様
          - POLYPLAST
          - POLYPLAST BNC
          - POLYPLAST DIN
          - POLYPLAST TEMP BNC
          - POLYPLAST TEMP DIN
          - POLYPLAST TEMP Lemo
          - POLYPLAST KNICK TEMP DIN
      - 電解液補充仕様
        - ガラス仕様
          - SINGLE PORE GLASS
          - FLUSHTRODE
        - プラスチック仕様
          - FILLTRODE
    - 蛋白が含まれる
      - 12mm 径
        - 保守が最少
          - ガラス仕様
            - POLILYTE LAB
            - POLILYTE LAB TEMP BNC
            - POLILYTE LAB TEMP DIN
            - POLILYTE LAB TEMP Lemo
          - プラスチック仕様
            - POLYPLAST
            - POLYPLAST BNC
            - POLYPLAST DIN
            - POLYPLAST TEMP BNC
            - POLYPLAST TEMP DIN
            - POLYPLAST TEMP Lemo
            - POLYPLAST KNICK TEMP DIN
        - 電解液補充仕様
          - FOODTRODE
          - FLUSHTRODE (with Protelyte)
          - SINGLE PORE GLASS
          - FILLTRODE
      - 少サンプル
        - BIOTRODE
        - SPINTRODE
      - 低い温度
        - FOODTRODE
    - その他
      - 低い導電率
        - POLILYTE LAB
        - POLILYTE LAB TEMP BNC
        - POLILYTE LAB TEMP DIN
        - POLILYTE LAB TEMP Lemo
        - FLUSHTRODE
        - SINGLE PORE GLASS
      - 低い温度
        - FOODTRODE
      - 特殊な形状
        - 少サンプル
          - MINITRODE
          - FLATRODE
        - 薄く長い
          - SPINTRODE
          - SLIMTRODE
        - 標準より長い
          - LIQ GLASS 300
          - LIQ GLASS 400
      - 標準的な形状
        - 保守が最少
          - ガラス仕様
            - POLILYTE LAB
            - POLILYTE LAB TEMP BNC
            - POLILYTE LAB TEMP DIN
            - POLILYTE LAB TEMP Lemo
            - GEL GLASS
          - プラスチック仕様
            - POLYPLAST
            - POLYPLAST BNC
            - POLYPLAST DIN
            - POLYPLSAT TEMP BNC
            - POLYPLAST TEMP DIN
            - POLYPLAST TEMP Lemo
            - POLYPLAST KNICK TEMP DIN
        - 電解液補充仕様
          - ガラス仕様
            - SINGLE PORE GLASS
            - LIQ GLASS
            - LIQ GLASS BNC
            - LIQ GLASS DIN
            - LIQ GLASS TEMP DIN
            - LIQ GLASS TEMP BNC
            - LIQ GLASS TEMP Lemo
            - LIQ GLASS KNICK TEMP DIN
            - FLUSHTRODE
          - プラスチック仕様
            - FILLTRODE
  - 部分的に水溶液
    - 保守が最少
      - POLILYTE LAB
      - POLILYTE LAB TEMP BNC
      - POLILYTE LAB TEMP DIN
      - POLILYTE LAB TEMP Lemo
    - 電解液補充仕様
      - SINGLE PORE GLASS
      - FLUSHTRODE (with Protelyte)
  - 非水溶液
    - 保守が最少
      - POLILYTE LAB
      - POLILYTE LAB TEMP BNC
      - POLILYTE LAB TEMP DIN
      - POLILYTE LAB Temp Lemo
  - 固体
    - 表面
      - FLATRODE
    - 差し込む
      - 保守が最少
        - DOUBLE PORE
        - DOUBLE PORE KNICK
      - 電解液補充仕様
        - TIPTRODE

6. 参考資料　水素イオン濃度

pH という用語を定義する前に、その化学的物理的構造について述べておく必要があります。その中心的な存在は二つの水素原子（H_2）と、1 つの酸素原子で構成される水についてです。

6.1　原子の構造

古代ギリシャの哲学において、原子という言葉の意味は、物質のこれ以上小さくできない大きさとされていました。この基本的な微粒子、現代においてこの概念に当たる用語として用いられるもの、はこれ以上分解しないものとして考えられていました。事実、ギリシャ語の原子は「これ以上分けられないもの」という意味を持ちます。

その寸法と原子というものについての知識は、数世紀にわかりゆっくりと思索され続けましたが、その内容は、まだ単にそれを推測するだけにとどまっていました。

それに変化が現れるのは、16 世紀から 17 世紀における実験的科学の発展により、原子理論の進歩が急速に進むようになりました。その中で化学者は、すべての液体、気体そして固体は、究極の構成元素あるいは元素に分析されると認識しだしました。

例えば塩は二つの異なった違いのある元素で構成されていることを見つけました。ナトリウムそして塩素は、現代では化学合成として知られるように、相互に深い絆で結ばれています。

原子は、1 つの元素の建築ブロック

あらゆる元素のすべての原子は化学的に同じ振る舞いをします。このように、化学視点から、原子とは考慮される最も小さな実体ということになります。元素の化学的特徴は大きな違いがあります。それらの原子は、多数の化学合成物を構成するための多数の異なる方法により結合しています。それは今日において、112 の元素として知られています。

1911 年、イギリスの物理学者アーネスト・ラザフォード（1837-1937）は原子構造の理論を組織的にまとめ上げました。それは原子を、電子の雲によって囲まれる高密度原子核として最初に視覚化したものでした。

ラザフォードは、「原子の質量はその原子核に集中している。原子核には電気の正電荷がある。一方電子には、おのおの負電荷がある。」としました。電子により生じる変化の量は、原子核にある正電荷と同じ電気の量になります。このため通常の原子の電気的状態は中性になります。ラザフォードは原子核を構成するその微粒子を陽子と呼びました。このラザフォードの原子の捉え方は、1913 年、ニール・ボーア（1885-1962）

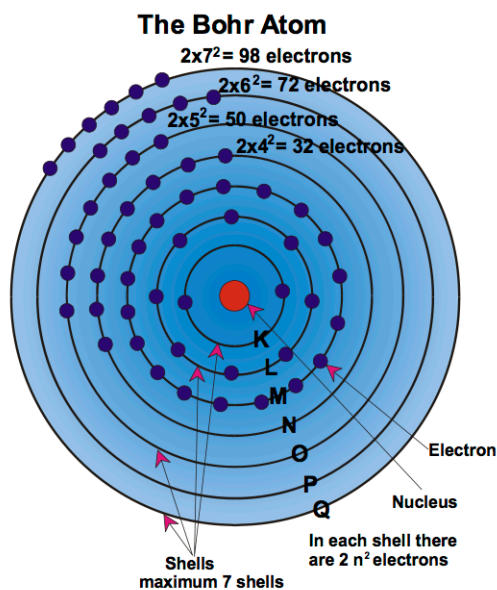
により見直されることになります。（次章 ボーアの原子）

1932 年、イギリスのジェームズ・チャドウイック（1891-1974）は、現在中性子として知られている原子の原子核にある陽子以外の他の微粒子が存在することを発見しました。それは陽子と同じ質量を持っているのですが、電荷を持っていません。この発見により、原子核は陽子と中性子で構成されていることを知ることになりました。「すべての原子において、陽子の数は電子の数と同じである。ゆえに、それは原子の原子番号となる。」（元素の周期律表における原子の位置）

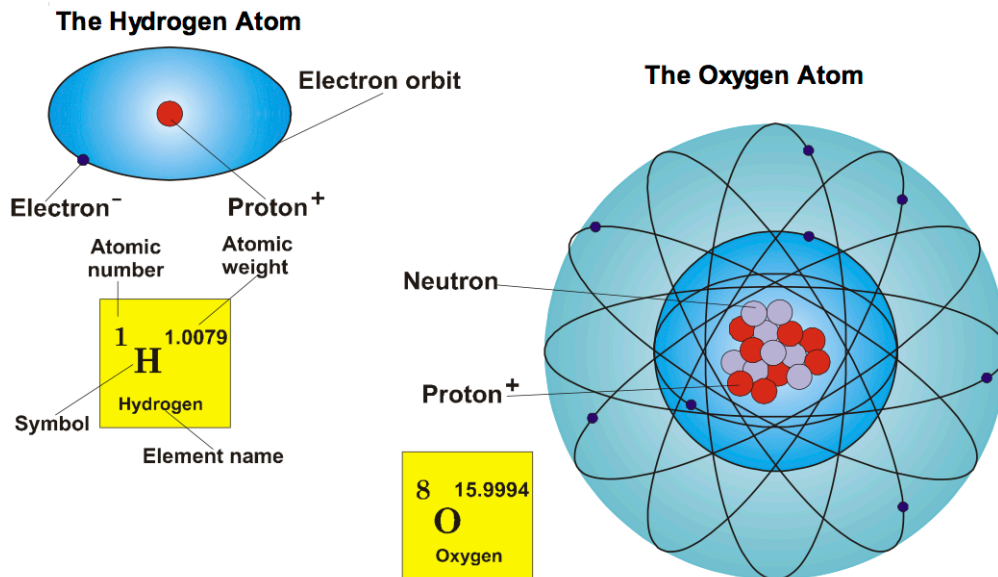
6.2　ボーアの原子

原子の構造を説明する前に、デンマークの物理学者、ニールズ・ヘンドリック・デビッド・ボーアにより 1913 年に「ボーア　原子の理論　The Bohr Theory of the Atom」として知られる仮説が提唱されたことを知っておく必要があります。彼は、原子核からかなりの距離まで、電子は定められた殻、量子準位に配置されていると仮定していました。これら電子の位置は「電子配置」と呼ばれます。

ボーアの原子

電子の数は原子の原子番号と等しい：水素は 1 つの殻に一つの電子、酸素は 8 つ、そしてウランは 92 を持ちます。電子の殻は第 1 の殻から第 7 の殻まで規則正しく並んでいます。それぞれの核は収納できる電子の数に上限があります。殻は内側の殻から外側の殻まで、K 殻、L 殻から Q 殻と名付けられています。

K 殻は二つの電子まで持てます。L 殻は最大 8 つの電子まで満たすことができます。M 核は 18 の電子、そしてそれを一般化すれば、n 殻は $2n^2$ の電子で満たすことができることになります。唯一外側のお殻における電子の数は、原子の化学的な振る舞いにより決定されます。

原初の殻は、殻毎に隙間なく電子で埋め尽くす必要はありません。元素の周期律表にある最初から 18 番目の元素までは、電子は規則正しく増加していき、それぞれの殻は新しい殻が始まる前まで制限いっぱいの電子で満たされています。

19 番目の元素からは、最も外殻の電子はそれより内側の殻の電子が完全に満たされている状態で始まります。規則性はまだ維持されています。しかし電子は満たされている内側の殻との間を行ったり来たりしだします。この原子量を増加させるためのその化学的性質の定性的な繰り返しは、元素の周期律表の並び方と一致する結果になります。

6.3　元素の周期律表

1869 年、ロシアの化学者ディミトリ・イワノビッチ・メンデレーエフ（1834-1907）は当時知り得たすべての元素の質量を表にまとめました。そうすることで、彼はある元素の性質はそれ自身周期的に繰り返すことを発見しました。それによりメンデレーエフは似たような化学的挙動を持つ元素をまとめ、それぞれ順番に行の下にまとめていきました。この元素の配置表は周期律表と呼ばれています。

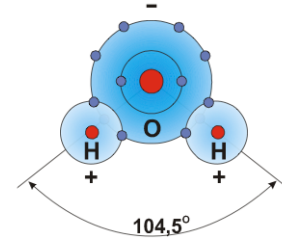
年数を重ねることでより多くの元素が発見され、周期律表は数度にわたり配置し直されていきました。その表、今日私たちが知っているものは次のページに示されている通りです。元素は昇順の原子番号（原子核にある陽子の数の順番）で水平に 7 行にわたり配置されています。それぞれの行は原子の 7 つの電子殻 1 つを表します。1 番目の行の一番目にある水素は最も軽い元素になります。目下の一番重い元素、表の最後の元素はウンウンビウム（放射性超ウラン元素）で、原子質量 277、112 番目になります。なお表には全部で 118 の元素が載っています。列のグループは、元素を化学的な動きにより 18 に分けています。これは最も外側の殻の電子の数に従っています。

Periodic Table of the Elements
Group IA
IIA
IIIA
IVA
VA
VIA
VIIA
VIIIA
IB
IIB
IIIB
IVB
VB
VIB
VIIB
VIIIB
1 1.0079 H Hydrogen
2 4.0026 He Helium
3 6.941 Li Lithium
4 9.01218 Be Beryllium
5 10.81 B Boron
6 12.011 C Carbon
7 14.0067 N Nitrogen
8 15.9994 O Oxygen
9 18.9984 F Fluorine
10 20.179 Ne Neon
11 22.9897 Na Sodium
12 24.305 Mg Magnesium
13 26.982 Al Aluminium
14 28.086 Si Silicon
15 30.974 P Phosphorus
16 32.06 S Sulfur
17 35.453 Cl Chlorine
18 39.948 Ar Argon
19 39.098 K Potassium
20 40.08 Ca Calcium
21 44.956 Sc Scandium
22 47.9 Ti Titanium
23 50.942 V Vanadium
24 51.996 Cr Chromium
25 54.938 Mn Manganese
26 55.847 Fe Iron
27 58.933 Co Cobalt
28 58.7 Ni Nickel
29 63.546 Cu Copper
30 65.38 Zn Zinc
31 69.72 Ga Gallium
32 72.59 Ge Germanium
33 74.922 As Arsenic
34 78.96 Se Selenium
35 79.9 Br Bromine
36 83.8 Kr Krypton
37 85.468 Rb Rubidium
38 87.62 Sr Strontium
39 88.906 Y Yitrium
40 91.22 Zr Zirconium
41 92.906 Nb Niobium
42 95.94 Mo Molybdenum
43 (98) Tc Technetium
44 101.07 Ru Ruthenium
45 102.9 Rh Rhodium
46 106.4 Pd Palladium
47 107.87 Ag Silver
48 112.41 Cd Cadmium
49 114.82 In Indium
50 118.69 Sn Tin
51 121.75 Sb Antimony
52 127.6 Te Tellurium
53 126.9 I Iodine
54 131.3 Xe Xenon
55 132.9 Cs Caesium
56 137.3 Ba Barium
72 178.5 Hf Hafnium
73 180.9 Ta Tantalum
74 183.9 W Tungsten
75 186.2 Re Rhenium
76 190.2 Os Osmium
77 192.22 Ir Iridium
78 195.09 Pt Platinum
79 196.97 Au Gold
80 200.59 Hg Mercury
81 204.37 Tl Thallium
82 207.2 Pb Lead
83 208.98 Bi Bismuth
84 (209) Po Polonium
85 (210) At Astatine
86 (222) Rn Radon
87 (223) Fr Francium
88 226.0 Ra Radium
104 (261) Rf Rutherfordium
105 (262) Db Dubnium
106 (263) Sg Seaborgium
107 (262) Bh Bohrium
108 (265) Hs Hassium
109 (266) Mt Meitnerium
110 (269) Uun Ununnilium
111 (272) Uuu Unununium
112 (277) Uub Ununbium
57 138.9 La Lanthanum
58 140.1 Ce Cerium
59 140.9 Pr Praseodymium
60 144.2 Nd Neodymium
61 (145) Pm Promethium
62 150.4 Sm Samarium
63 151.96 Eu Europium
64 157.25 Gd Gadolinium
65 158.93 Tb Terbium
66 162.5 Dy Dysprosium
67 164.93 Ho Holmium
68 167.26 Er Erbium
69 168.93 Tm Thulium
70 173.04 Yb Yiterbium
71 174.97 Lu Lutetium
89 227.03 Ac Actinium
90 232.04 Th Thorium
91 231.04 Pa Protactinium
92 238.03 U Uranium
93 237.05 Np Neptunium
94 (244) Pu Plutonium
95 (243) Am Americium
96 (247) Cm Curium
97 (247) Bk Berkelium
98 (251) Cf Californium
99 (252) Es Einsteinium
100 (257) Fm Fermium
101 (258) Md Mendelevium
102 (259) No Nobelium
103 (260) Lr Lawrencium
Gas
Noble Gases
Liquid
Solid
Synthetically prepared
HAMILTON
the measure of excellence

6.4　分子

分子とは、ある物質が同じ化学的性質を持つ化合物の最も小さい単位です。水の分子は 1 つの酸素原子と二つの水素原子を電気的な力、いわゆる化学結合により構成されています。

The Water Molecule H_2O

フランスの化学者アントワーヌ＝ローラン・ド・ラヴォアジエ（1743-1794）により、古代の哲学者が考えていた「水は基本的な元素」、がそうではないことを証明しました。それは酸素と水素の化合物であり、現代の表現では H2O という式で表されます。

分子はともに 2 つの電子を分かち合うことで保たれています（共有結合）。この結合を最大化するために、原子は相互に特定の位置を取ります。例えばそれぞれの分子はそれ自身定められた形を持ち、単純に見ると、水分子内の水素原子は酸素原子に対し 104.5°の角度でくっついています。そのため水は水素の電子が大きな酸素原子の原子核に向かってわずかに囚われている状態、双極子モーメントを持っています。それに対し、二酸化炭素 CO_2 は酸素原子が直線に配置され、それゆえ双極子モーメントを持ちません。

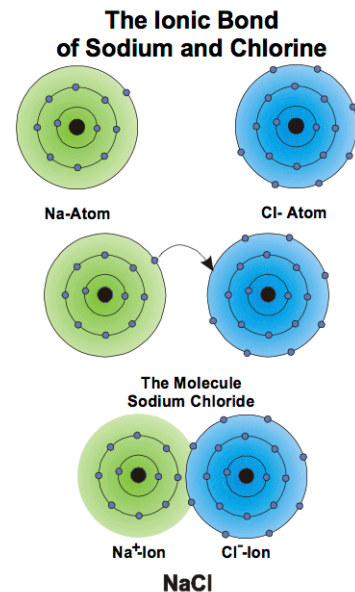
Electron Configuration of Noble Gases

	K	L	M	N	O	P	Q
Helium	2						
Neon	2	8					
Argon	2	8	8				
Krypton	2	8	18	8			
Xenon	2	8	18	18	8		
Radon	2	8	18	32	18	8	

またある元素は他の元素と化合することはありません。これらは希ガスのグループとなります。これらの原子は 2 つの電子（He）あるいは外殻に 8 つの電子（Ne、Ar、 Kr、Xe、Rn）を持ちます。8 個以下の電子を外殻に持つ元素は、他の活性元素と結合することになります。

原子が作れる化合の数は原子価と呼ばれます。酸素は原子価が 2 となりますが、それは 6 つの電子をその外殻に持ち、そこを 8 つにするために 2 つの電子を必要としていることを意味します。水素は 1 つの電子をその唯一の外殻に持っています。そのため原子価は 1 となります。電子殻を充足させるため他の電子を獲得するか、もしくは 1 つ電子が足りない原子に 1 つ電子を与えることができます。このため 2 つの電子を必要とする酸素原子の場合、2 つの水素原子は酸素原子の足りない電子の需要を満たし、一緒になることで水分子を作ることになります。

ナトリウム元素と塩素元素がくっついて塩（NaCl：食卓塩）を作る場合、この結合はイオン結合となります。中世のナトリウム原子、それは 1 つの電子を外殻に持ちますが、それを 7 つの電子を外殻に持つ塩素原子と共有します。再びですが、この結合の場合、外殻は 8 つの電子で満たされます。

この 1 つの電子の変化の過程は両方の原子の電気的平衡状態を放り出すことになります。ナトリウム原子は正の電荷を持つようになり（1 つの電子を失う）Na^+となり、そして塩素は 1 つの電子を受け取り負の電荷を持つようになります（Cl^-）。新しいナトリウムイオンの殻の構造は、ネオン原子のものに似ており、塩素イオンの新しい殻構造はアルゴン原子のものに似ています。両方のイオンは互いにそれらのクーロン引力により保たれます。

6.5　イオン

1 つのイオンは中性の原子が 1 つあるいは複数の電子を獲得するあるいは失うときに作られる 1 つの粒子です。1 つの電子を失った 1 つの原子は、カチオンと呼ばれる正の電荷を持つイオンになります。電子を 1 つ得た 1 つの原子は、アニオンと呼ばれる負の電荷を持つイオンになります。イオンという単語はギリシャ語から派生し、「旅人」を意味します。電場（電界）の影響の元、イオンはそれとは逆の極性を持つものへと移動（旅）します。そしてその結果、気体や液体に導電率を発生させます。

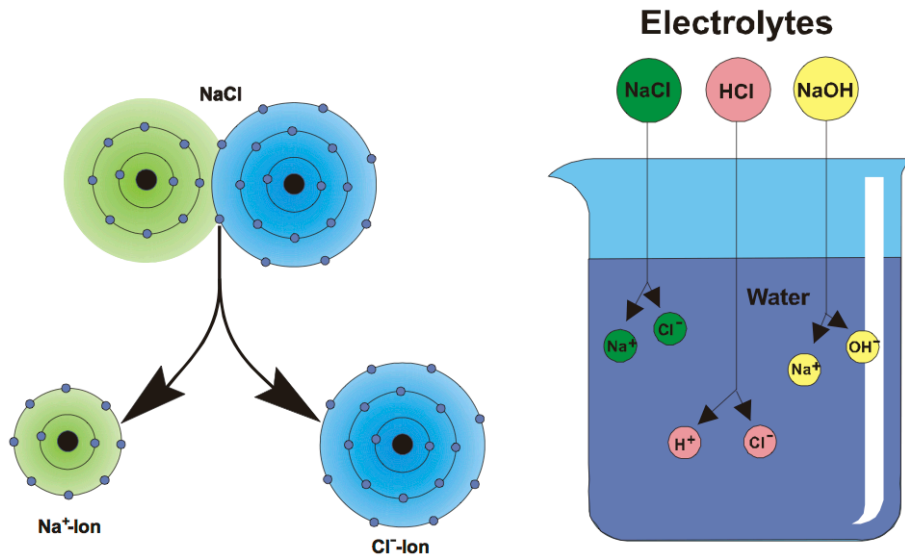
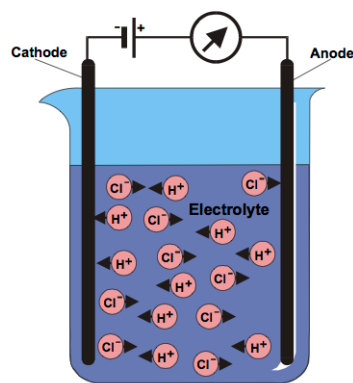
もし NaCl のイオン結合が高温あるいは水に溶けることで壊されると、塩素原子は獲得した電子を保ち、そして負の電荷を持つイオンとして存在します。ナトリウムイオンは逆に正の電荷（電子を失う）を持つイオンとして存在します。

6.6　解離

水は 3 つの化合物のグループ、塩、酸、そして塩基にとって優れた 1 つの溶剤です。水にこれらの化合物を入れると、これらの化合物はイオンへと解離します。NaCl を水に入れると、水分子の極の作用は負と正の電荷を持つイオンの間で静電引力が減少し、それらのイオンを引き離すようになります。このためイオンの再結合を妨げるように働き、それらのイオンは水の分子に囲まれた状態になります（水和される)。

HCl（塩酸）も同じように水の中で解離し、H^+と Cl^-イオンになります。NaOH（水酸化ナトリウム）も同

じように解離し Na^+と、OH^-イオンになります。

水の中の塩の解離、酸と塩基の解離は水に対し優れた導電性を生じます。このように発生した溶液を電解液と呼びます。

もし二つの電極が電解液に差し込まれ電解液と電位の違いがこれらの電極に発生すると、負の電荷を持つイオンは正の電荷を持つ電極（アノード）により捕らわれ、そしてアノードに達することでそれらの電荷を失います（電子を失う)。これによりアニオンと名付けられています。同じように負の電荷を持つ電極（カソード）はその電荷は電子を受け取ることで失います（カチオン)。

6.7　酸—塩基—塩

化学において、私たちは三つの電解液、酸、塩基そして塩に分類してきました。

酸：　水の中に溶かすと水素イオン濃度 H+（プロトン）を発生し、それは純水の持つ量よりも高くなります。従って酸はプロトンドナー（陽子供与体）です（プロトン＝正の電荷を持つ水素イ

オン)。

酸はその味は酸っぱくそしてリトマス試験紙を赤くします。リトマス試験紙は溶液が酸なのか塩基なのかを判別するために用いられる最も古い、そして最も使われるものです。それは地衣類、ある真菌の作り出した植物性有機物、そしてそれと共生しているある藻から分離された桃色の色素です。

最も知られている酸：

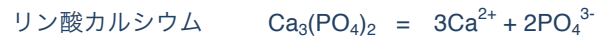
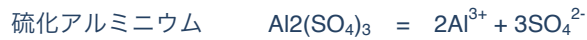
塩酸	HCl	消化液を構成している成分
硝酸	HNO_3	色素と爆薬で使用されます。
酢酸	CH_3COOH	酢
蟻酸	HCOOH	染色と製革で使用されます。
硫酸	H_2SO_4	電池
リン酸	H_3PO_4	歯科用セメント、化学肥料

塩基：　水の中に溶かすとヒドロキシルイオン濃度 OH-（プロトンアクセプター）を発生し、プロトンを受け止めます。塩基は苦味を持ちリトマス試験紙を青に変色させます。塩基はぬるぬるした感じになります。最も一般的な塩基は以下の通りです。

水酸化ナトリウム	NaOH	排水、オーブンクリーナ
水酸化カルシウム	$Ca(OH)_2$	建築用モルタルに使われています。消石灰
水酸化アルミニウム	$Al(OH)_3$	アルミニウム化合物を作る原料
水酸化カリウム	KOH	軟石鹸
水酸化マグネシウム	$Mg(OH)_2$	マグネシア乳（緩下剤）
アンモニア	NH_3	家庭用クリーナー

塩：　酸と塩基の水溶液が混ざった時、中性化する反応が発生します。この反応は瞬く間に進行し、一般的には水と塩を作ります。例えば硫酸と水酸化ナトリウムは水そして硫酸ナトリウムになります。

例：

硝酸ナトリウム	$NaNO_3$	=	$Na^+ + NO3^-$
硫化アルミニウム	$Al2(SO_4)_3$	=	$2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$
リン酸カルシウム	$Ca_3(PO_4)_2$	=	$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$

6.8　モル（mol）

モルは、0.012Kg（12g）の炭素 $_{12}$ 中に存在する原子の数と等しい要素粒子を含む系の物質量の SI 単位です。構成する要素粒子は原子、分子、イオン、電子、あるいは他の微粒子と特定されなくてはならない。

本単位は国際的に用いられるために 1971 年に定められた。（Oxford Dictionary）

炭素 12（他の物質を測定する際の対象としての原子）の 12g に含まれる元素の粒子の数は 6.0221367×10^{23} です。この数字はアボガドロ数として知られ、イタリアの物理学者アメデオ・アボガドロ（1776-1856）の功績を称え名付けられています。1811 年、アボガドロは、温度、圧力の等しい体積のガスは、同数の分子含むと仮定しました。1 モルはある物質の原子量が等しいもので、グラム重量で表されます。

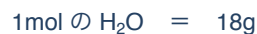
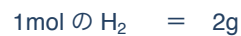
1mol の H_2　＝　2g

1mol の H_2O　＝　18g

1mol の Cl_2　＝　71g

1mol の Rn　＝　222g

1mol の HCl　＝　36.5g

1mol の NaOH　＝　40g

6.9　水の中の水素イオン濃度

水は電解質を溶解、分離するだけでなく、それ自身、わずかな量の水分子は正の電荷を持つ水素イオン H+と、負の電荷を持つ水酸化イオン OH-に分離しています。

$$H_2O = H^+ + OH^-$$

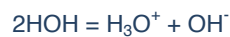
H+	＝酸の反応を持つ正の電荷を持つ水素イオン
OH-	＝アルカリ反応を持つ負の電荷を持つ水酸化イオン

もし水素イオンの量が水酸化イオンの量と同じ場合、水は中性と呼ばれます。清浄な中性の水は 10^7 の水分子の 1 つだけが解離した状態です。

現実には水素イオンは 1 つのプロトンであり、1 つの電子を持つ水素イオンが水素イオン同士結合しています。そのため一般化された酸と塩基の理論においては、最も単純な酸と塩基の中性反応としてみることになります。

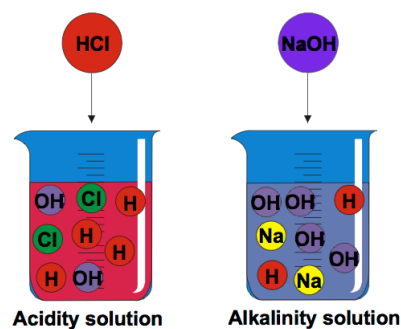
$$2H^+ + 2e = H_2$$

しかし実際は水素イオン、あるいはプロトンは水の中で自由に存在せず、水分子を伴っています。水のイオン化はそのため正確には以下のように書かれる必要があります。

$$2HOH = H_3O^+ + OH^-$$

水の中にある H_3O^+はヒドロニウムイオンと呼ばれ、そのイオンは酸の性質を持ちます。この解離状態を単純化にするため、この等式は通常 H^+を用いて書かれていることになります。

1 つの酸を中性の水に入れることで、H^+イオン濃度は酸の解離により作られる H^+イオンによりその濃度は上昇します。その水はその性質を変化させ、あたかも酢あるいはレモンジュースのように酸っぱくなります。そしてそれは腐食性となり金属を分解します。

1 つの塩基を中性の水に入れると、OH^-イオン濃度は塩基の解離により作られる OH^-イオンによりその濃度は上昇します。それに対応する量の H^+イオンがありますが、それは減ることになります。水はその性質が変わり、苦味があり濡れた石鹸のようにぬるぬるした感触を持ちます。

両方の場合において、私たちはそれを水と呼ぶことはできなくなり、それを「水溶液」として扱うことになります。

すべての酸と塩基の水溶液は、加えられた酸、塩基の化学的反応により、それらに対応した水素イオン H^+ と水酸化イオン OH^- の濃度に変化を与えます。水溶液内の水素イオン濃度は 1 つの水素イオンに対応する解離していない水分子量により表現されます。

例

もし 1 つの水素イオン H^+ が 100 の水分子のなかに存在した場合、それは 1:100 あるいは $1/10^2$ あるいは 10^{-2} と書かれます。

もし 1 つの水素イオンが 10,000,000 の水分子のなかに存在した場合、それは 1:10,000,000 あるいは $1/10^7$ あるいは 10^{-7} と書かれます。

さらにもし 1 つの水素イオンが 1000,000,000 の水分子のなかに存在した場合、それは 1:1000,000,000 あるいは $1/10^9$ あるいは 10^{-9} と書かれます。

水の中では H^+ イオンと OH^- イオンに解離したイオン物質が 22℃、10^{-14}(mol/L)では一定の状態で存在します。そのため、純水中の H^+ イオンと OH^- イオンの濃度が等しい時、H^+ イオン濃度は 10^{-7} に必ずなり、OH^- イオン濃度は同じように 10^{-7} になります。この状況は自動的に pH の定義へと導かれ、その結果 pH は以下のように表現されます。

水溶液中における活性水素イオン濃度のマイナスの常用対数

あるいは数学的表現では

$$pH = \log \frac{1}{\text{水素イオン濃度（mol/L）}}$$

最後に

pH 測定において大切な点は以上です。

「理論は必要です – 経験は欠かせません」

Erich L.Springer